

尿素法に基づく透光性YAGセラミックスの作成

| | |
|--------|---|
| 著者 | 柳谷 高公 |
| 学位授与機関 | Tohoku University |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/55135 |

博士學位論文

論文題目 尿素法に基づく
透光性YAGセラミックスの作成

提出者 東北大学大学院工学研究科
資源工学 専攻

学籍番号 6d164

氏名 柳谷高公

| | |
|--------------------|---|
| 指 導 教 官 | 中 塚 勝 人 教 授 |
| 審 査 委 員 (○印は主査) | ○ 中塚勝人 教授 1 松岡 功 教授 2 島田昌彦 教授 3 土屋範芳 助教授 4 教授 |



①

尿素法に基づく透光性YAGセラミックスの作成

平成9年 (1997)

東北大学工学部資源工学専攻

柳谷高公

目次

| | | |
|-------|----------------------------|----|
| 第 1 章 | 序論 | 1 |
| 1-1 | 緒言 | 1 |
| 1-2 | 従来の研究 | 3 |
| 1-2-1 | Y A G 微粉末の作成方法 | 4 |
| 1-2-2 | Y A G の焼結助剤 | 6 |
| 1-2-3 | イットリア-アルミナ複合酸化物 | 7 |
| 1-2-4 | 成形法 | 9 |
| 1-2-5 | 透光性 Y A G セラミックス | 15 |
| 1-3 | 本研究の目的 | 16 |
| 第 2 章 | 尿素法による Y A G 微粉末の作製 | 21 |
| 2-1 | 緒言 | 21 |
| 2-2 | 実験方法 | 22 |
| 2-2-1 | 実験 | 22 |
| 2-2-2 | 粒子状 Y A G 前駆体粉末の作製 | 23 |
| 2-2-3 | 前駆体粉末の熱分解法による Y A G 微粉末の作製 | 25 |
| 2-3 | 結果及び考察 | 26 |
| 2-3-1 | 沈殿生成 | 26 |
| 2-3-2 | 沈殿粒子の形態 | 30 |
| 2-3-3 | 沈殿組成 | 36 |
| 2-3-4 | 沈殿物の加熱変化 | 49 |
| 2-4 | 結言 | 53 |

| | | |
|-------|-----------------|-----|
| 第3章 | Y A G の焼結 | 55 |
| 3-1 | 緒言 | 55 |
| 3-2 | 実験方法 | 55 |
| 3-2-1 | 原料 | 55 |
| 3-2-2 | 実験 | 57 |
| 3-3 | 結果及び考察 | 58 |
| 3-3-1 | YAGの焼結 | 58 |
| 3-3-2 | 大気中焼結 | 60 |
| 3-3-3 | 真空焼結 | 64 |
| 3-4 | 結言 | 77 |
| 第4章 | シリカの添加効果 | 79 |
| 4-1 | 緒言 | 79 |
| 4-2 | 実験方法 | 81 |
| 4-2-1 | 原料 | 81 |
| 4-2-2 | 実験 | 82 |
| 4-3 | 結果及び考察 | 83 |
| 4-3-1 | シリカ添加Y A G の焼結 | 83 |
| 4-3-2 | シリカの固溶 | 90 |
| 4-3-3 | 粒界のキャラクタリゼーション | 93 |
| 4-4 | 結言 | 102 |
| 第5章 | 透光性YAGセラミックスの物性 | 105 |
| 5-1 | 緒言 | 105 |
| 5-2 | 実験方法 | 106 |

| | | |
|----------|------------------------------|-----|
| 5-3 | 結果及び考察 | 108 |
| 5-3-1 | 成形法の違いによる成形体の変化 | 108 |
| 5-3-2 | 成形法の違いによる焼結体の変化及び その機械的性質 | 117 |
| 5-3-3 | 透光性YAGセラミックスの光学的 性質 | 122 |
| 5-3-4 | 透光性YAGセラミックスの熱的性質 | 129 |
| 5-4 | 結言 | 132 |
| 第6章 | 結論 | 135 |
| Appendix | 高強度透光性YAGセラミックスの 産業上の利用 | 138 |
| | 謝辞 | 145 |

第1章 序論

1-1 緒言

透光性セラミックスの代表例はCoble⁽¹⁾によって最初に作製された透光性アルミナセラミックスである。このアルミナセラミックスは、石英ガラスに比べて高融点であり、また、耐食性にも優れているため、高圧ナトリウムランプ用発光管として従来から用いられている⁽²⁾。

この透光性アルミナセラミックスに残された課題は、その機械的強度の点と光透過性にあると考えられる。Cobleの方法により作製された透光性アルミナセラミックスは、光散乱の要因となる結晶粒界を減らすことを目的として、高温で長時間焼成することにより結晶粒子を成長させているため、低温で緻密化させたアルミナセラミックスに比べて、その強度は著しく低いものとなっている⁽³⁾。加圧焼結法(HIP)の進歩により、最近では従来よりも遥かに低い温度で真密度に近い焼結体を得られるようになってきた⁽⁴⁾。林ら⁽⁵⁾は、この焼結法と易焼結粉末とを用いることによりサブミクロンの結晶粒子からなる透光性アルミナセラミックスを作製しており機械的強度の問題は克服されている。光透過性の改善に関する研究も多くなされてきた⁽⁶⁾が、アルミナは結晶学的に六方晶系に属し、基本的に光学異方性の材料であることから、石英ガラス等に匹敵する直線光透過性は望めない。従っ

て、光透過性に関する問題は、光学的に異方性のない結晶である立方晶系の材料に委ねられることになる。

YAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット, $Y_3Al_5O_{12}$) は、単結晶の形態で固体レーザー発振素子として広く用いられている⁽⁷⁾。レーザー素子として用いられていることから明らかなように、物理的にも化学的にも安定した材料である。表1-1に代表的なレーザー素子として用いられているルビー並びにNd:YAG結晶の母結晶のサファイア及びYAGの性質を示す。この表に見られるようにYAGは耐熱性や硬度等、構造材料として用いるには大きな問題はなく、また結晶系が立方晶であることから多結晶体とした場合にも粒界において光散乱を起こすことなく”透明”な焼結体を得られることが期待される⁽⁸⁾。さらに、粒界における散乱がないことより、透光性

表1-1. サファイア及びYAG結晶の性質

| | サファイア ⁽²⁷⁾ | YAG ⁽²⁸⁾ |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| 化学式 | Al_2O_3 | $Y_3Al_5O_{12}$ |
| 結晶系 | 六方晶 | 立方晶 |
| 比重 (g/cm ³) | 3.98 | 4.55 |
| 比熱 (cal/g) | 0.10 | 0.15 |
| 融点 (°C) | 2054 | 1970 |
| 硬度(モース) | 9 | 8.5 |

アルミナセラミックスの場合の様に粒成長させる必要はなく、微細な組織からなる高強度焼結体を得られると考えられる。

1-2 従来の研究

YAGセラミックスは比較的最近注目されるようになってきた材料であるため、あまり多くの報告例はない。

透光性セラミックス材料の代表的な例はアルミナセラミックスであり、この材料に関して従来より多く行われた研究は、大きく4種類に分類できる。

その第一は高純度でかつ焼結性に優れた α -アルミナ微粉末を得ることを目的とした作成方法に関する研究であり、第二は多くの結晶構造を持つアルミナの相転移に関する研究であり、第三は異常粒成長を押さえ緻密質焼結体を得る為に添加される焼結助剤に関する研究であり、第四は焼結体の機械的強度や透光性などの特性に関する研究である。セラミックスの光学的性質は、その組成（不純物、析出物、不均一組成）や組織（気孔、粒界、粒界層、結晶粒、表面組織）などにより非常に大きく影響を受ける⁽⁹⁾。上記のアルミナに関する研究はこれらの光吸収や光散乱の元となる因子に関するものである。そこで本節では、YAG微粉末の作製方法とYAGの焼結助剤、イットリアーアルミナ複合酸化物、原料粉末の成形方法及び透光性YAGセラミックスに関する従来の研究について

て述べる。

1-2-1 YAG微粉末の作製方法

イットリア-アルミナ複合酸化物には後述するように種々の相があるが、焼結体を使用するにはYAG単一相が好ましい。イットリアとアルミナの混合粉体を直接焼結する方法⁽¹⁰⁾もあるが、焼結活性を得るためにイットリアあるいはアルミナの少なくとも一方に超微粒子を用いる必要があり⁽¹²⁾、粉体としての取り扱いが難しく、また焼成収縮も大きいいため実用的には一般に焼結体用として用いられない。前述のようにYAGはセラミックスとしては新規な材料であり、工業的にはほとんど製造されておらず、論文として幾つかの報告が認められるだけである。ここでは、透光性焼結体を得られたとして報告のある、水酸化物共沈法及び硫酸塩の直接加熱分解法について述べる。

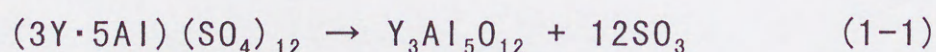
(a) 水酸化物共沈法

この方法⁽¹⁰⁾は、YAG組成となるように混合したアルミニウム及びイットリウムの硝酸塩ないし塩化物塩水溶液にアンモニア水を滴下して両金属イオンの水酸化物としてのYAG前駆体沈殿を得てそれを焼成することによりYAG粉末を得る方法である。

この方法では、イットリウムとアルミニウムの両金属元素はほとんど原子オーダーで混合されており、700°Cと非常に低温でYAG単一相の粉末が得られる。しかし、この方法で得られるYAG前駆体水酸化物粉末は一次粒子が数ナノメートルオーダーと微細で、乾燥凝集に基づく二次粒子の成長が顕著であるという問題がある。この二次粒子成長によって焼結活性が損なわれるため、真空ホットプレス等の加圧焼結法を用いて透光性焼結体が作製されている。

(b) 硫酸塩の直接加熱分解法

この方法⁽¹⁴⁾は、YAG組成に混合したイットリウムとアルミニウムの硫酸塩水溶液をスプレードライヤーで乾燥した後焼成し、(1-1)式に示す熱分解反応を起こすことによりYAG原料粉末を得る方法である。



この方法で得られるYAG原料粉末の均一性は、水酸化物共沈法に比較して遜色無いものであるが、難分解性の硫酸塩を出発原料として用いていることから比較的高い熱分解温度を必要とし、これによって一次粒子の粗大化と焼き付きが起こることが問題となっている。WITHら⁽¹⁴⁾は、大量の焼結助剤を用いることにより、常圧下雰囲気

焼成により透光性YAGセラミックスを作製している。

1-2-2 YAGの焼結助剤

YAGは立方晶系に属し光学的に等方な結晶であることから、透光性セラミックスを得るには気孔の除去が最も大きな課題となる。気孔の除去には前述の原料粉末に加えて焼結法も大きな因子となる。これまでに研究されてきた透光性セラミックスの焼結法⁽¹⁵⁾は大きく2つに分けられる。その1つは加圧焼結（ホットプレス、熱間静水圧プレス）法であり、この方法では圧力効果により体積拡散を促進し気孔の消滅をはかることから、比較的低温で緻密な焼結体を得られる。しかしながら、手法上ランニングコストや設備費が嵩み、テスト段階のものが多いの
が実情である。

今1つの焼結法は、常圧焼結法である。この方法では、焼結の促進による気孔の除去は、もっぱら温度と時間によってなされる。しかし、温度が高い場合異常粒子成長を起こしやすく組織の均一性が損なわれ性能が劣化する危険性がある。代表的な透光性セラミックスであるアルミナ（ルカロックス）は異常粒成長抑制剤としてMgOを添加し1900℃で16時間焼成することによって作製された⁽¹⁾。また、これまでに報告されている透光性セラミックスにおいても、加圧焼結法によらないものではそのほとんどにおいて焼結助剤が用いられている⁽¹⁵⁾。

透光性セラミックスの作製における焼結助剤の役割としては、

- ①焼結助剤が結晶粒界に偏析して粒界の移動速度を抑制することにより、気孔と粒界の距離を短くし、空孔子点の拡散経路を短くする
 - ②焼結助剤、あるいは焼結助剤と母相との反応により液相を生じ、液相焼結によって緻密化を促進する
 - ③イオン結晶の場合、母相の欠陥構造を変化させ、イオンの拡散を容易にして緻密化を促進する
- などが提案されている。

一方、YAGの焼結助剤としてはこれまでに、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 HfO_2 、 CaO 、 SrO 、 CdO 、 R_2O_3 、 Bi_2O_3 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 Sc_2O_3 、 In_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZnO 、 MnO 、 CoO 、 TiO_2 、 GeO_2F 及び F などが報告されている⁽¹¹⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾が、透明化の機構に関する詳細な報告例はない。 SiO_2 を利用した報告が多いが、多量に添加した場合焼結体に発泡が生じることや粒成長を促進することから”液相によるもの”との考察程度で系統的な報告はなされていない。

1-2-3 イットリア-アルミナ複合酸化物

イットリア-アルミナ複合酸化物としては、図1-1の相平衡図⁽²⁰⁾に見るとおり、イットリアとアルミナの2:1化合物⁽²¹⁾である $Y_4Al_2O_9$ (Yttrium Aluminum Monoclinic or YAM)、1:1化合物⁽²²⁾である $YAlO_3$ (Yttrium Aluminum

Perovskite or YAP) 及び 3:5 化合物である $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet or YAG) の3種類の化合物が知られている。

これらの化合物は、蛍光体分野において希土類発光イオンの支持母結晶として広く用いられている⁽²³⁾が、多結晶セラミックスの形で利用された例は見当たらず、もっぱら粉体ないし単結晶の形で利用されてきた。複合酸化物においては中間化合物の存在はしばしば大きな問題となる。YAG蛍光体においては、副次生成するYAMやYAPの存在は蛍光の輝度低下を招くことから出来るだけ避ける必要があり、大野ら⁽²⁴⁾はこの目的のために BaF_2 をフラックスに用いてYAG単一相の合成に成功している。また、YAM

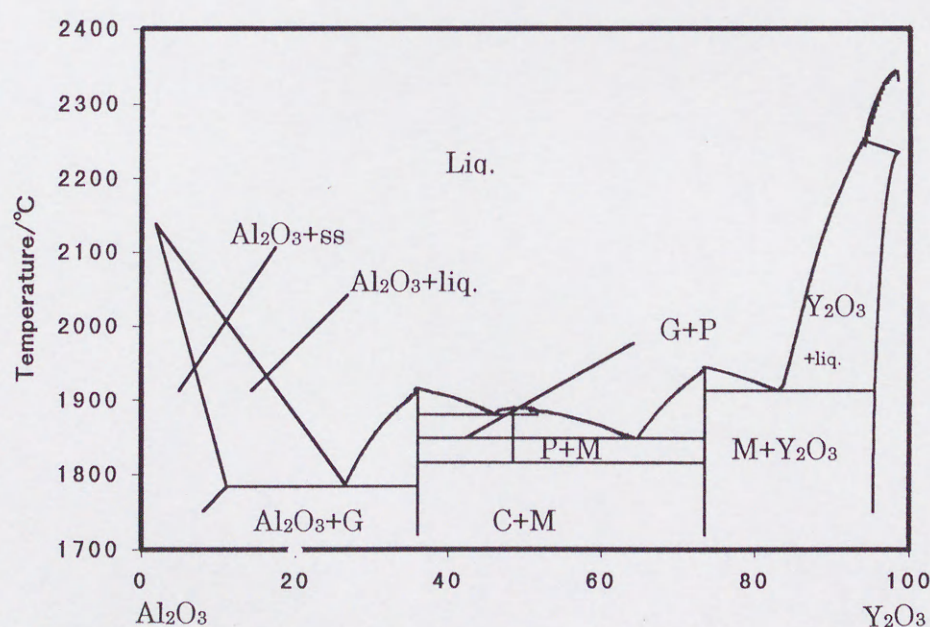


図 1-1 Al_2O_3 - Y_2O_3 系状態図⁽³⁰⁾

の合成においてMaidukovaら⁽²⁵⁾は、水酸化物や硝酸塩を用いることによつてのみ単一相の合成が可能だとしている。一方、Neimanら⁽²⁶⁾は水酸化物共沈法で得られた前駆体粉末を加熱することによつてのみ単一相の合成は可能だとしており、Maidukovaらの方法では単一相は得られなかったと報告している。

複合酸化物の単一相の合成には、端成分間の混合状態や素原料中の不純物および端成分の固溶限界などが大きく寄与すると考えられるが、YAG組成近傍におけるそれらに関する詳細な検討は為されていない。

1-2-4 成形法

セラミックス材料は、そのほとんどがバルク形状で用されるため、数多くの成形法が考案されている。代表的な成形法としては一軸あるいは二軸加圧成形法、泥漿鑄込成形法、静水圧加圧成形法、ドクターブレード成形法、押出し成形法、射出成形法などがある。これら全ての成形法に共通する課題は、“いかに成形体の密度を均一にするか”というものである。原料粉体の均質性が保証されたならば、セラミックス製品の寸法、形状および特性に対する信頼性は成形体密度の均一性に大きく依存することになる。粉体成形時の圧力伝達の不均一性、および多くの粉体に認められる異方的な粒子形状が成形体密度の不均一に対する不可避な原因となる。

ここでは本研究で用いた静水圧加圧成形法及び鑄込成形法とともに機能性セラミックスの作製において汎用されている射出成形法について記述する⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

(a) 静水圧加圧成形法

静水圧加圧成形では、ゴムのような大きな弾性変形が可能な型を使用し、型面に均一な流体圧力を作用させて成形を行う。ゴムのような柔軟な型の使用により、流動する粉体とその流動を阻止しようとする壁の摩擦抵抗の発生を解決しようとするものである。静水圧加圧成形には湿式法と乾式法とがある。図1-2に湿式法による静水圧加圧成形の概略を示す。加圧過程では、成形される粉体に作用する応力は、粉体内においてマクロ的には等方であり、一軸加圧成形法に見られるような成形体の破損や層状化等は発生しない。

この方法での成形体の破損は、通常減圧過程で生じる。大きく圧縮変形させられたゴム型の急激な弾性回復がその原因となる。

静水圧加圧成形用の粉体には、特に流動性に優れていることが要求される。易焼結性のセラミックス原料粉体の一次粒子の大きさはサブミクロンの場合が多い。これのため一般に嵩高く、吸湿性があり流動性も低いため保存や搬送などの取り扱いが難しい。さらに成形時の計量

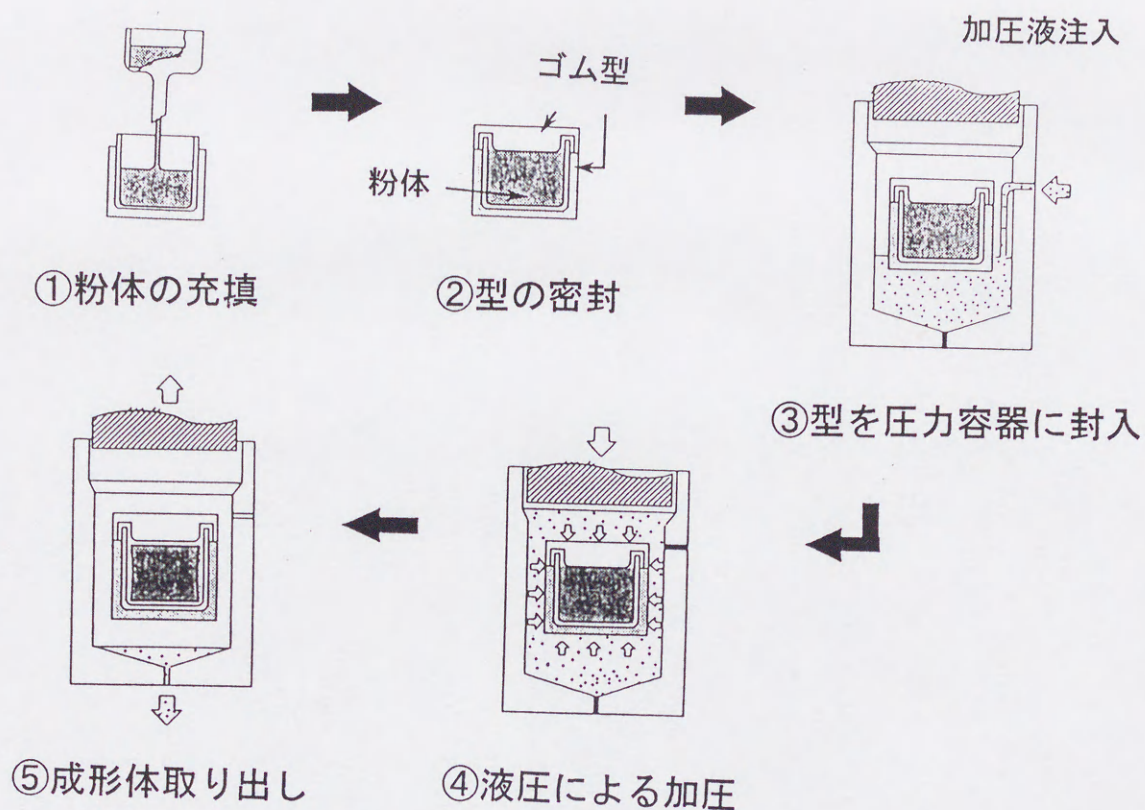


図 1-2 静水圧加圧成形(湿式法)

やゴム型への充填も容易でないため、同じ履歴の成形体でも寸法や密度にばらつきを生じ易い。この改善のため、一般に造粒粉体が用いられる。

造粒粉体はセラミック微粉体と、流動性を高める目的で添加した樹脂との溶媒中での均質な混合状態を噴霧・乾燥し凍結することによって得られる。この造粒粉体は、数十個から数百個程度のセラミックス微粉体が均一に凝集した球状を呈し、さらに個々の粉体表面は全て樹脂に覆われた形態をとる。これにより、原料粉体の流動性は改善され成形密度の不均質を小さく押さえることが出来る。また、造粒粉体の均一性に起因して、造粒しない場

合に比べて焼結体の特性向上がしばしば認められる。
型材料としてはゴムが一般的であるが、ウレタン樹脂、
ポリ塩化ビニル樹脂なども使われる。加圧液は水が一般
的であるが、グリセリン、機械油なども使われる。

(b) 鑄込成形法

鑄込成形法は、原料粉体を液体の中に解膠剤を添加し
て懸濁させて泥漿(slip)とし、これを吸湿性のある鑄型、
一般には石膏型に流し込んで成形を行うものである。流
動性のある懸濁液を作ることが可能であれば成形が可能
なことから、鑄込成形法は他の多くの成形法に比べて遥
かに簡単で便利である。また、その成形体には歪みがな
く、さらに極めて複雑な形状の素地でも成形し得る特徴
がある。鑄込成形法は排泥鑄込みと固形鑄込みとに大別
される。図1-3にこれらの概略を示す。

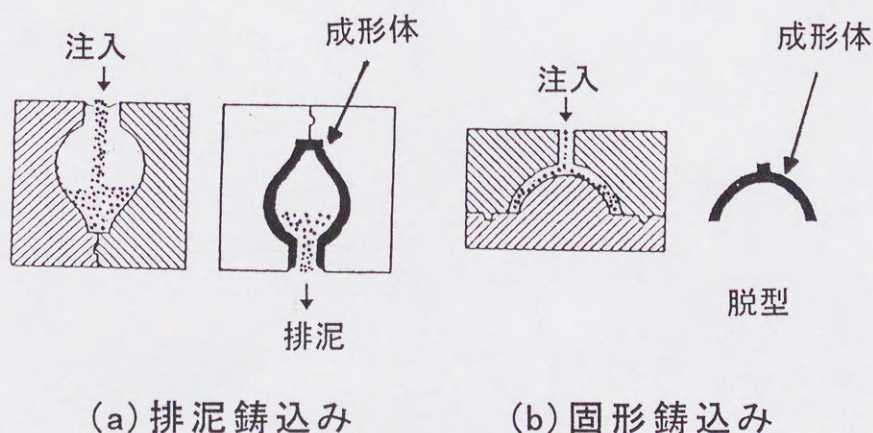


図1-3 鑄込成形法

この方法での成形体の破損は、通常乾燥過程で生じる。部分的な乾燥の不均一が生じた場合、乾燥に伴う収縮量の違いから生じる歪みにより成形体に亀裂(肉切れ)が発生する。乾燥途上での、及び成形体の取り扱いに便利な程度の強度を成形体に与えるため、鑄込泥漿の調整が重要であり、ここでは粉体に対して加える液体、解膠剤、結合剤などの量に十分配慮する必要がある。

従来、セラミックス微粉体では、イオン交換容量の大きいコロイド粒子を含んで適当な粒度分布を有する粘土を使わないのと、粘土-液体系の解膠剤として有効な無機酸、アルカリ、塩類が製品の機能を低下させるため使用できないことから泥漿の調整は非常に困難であった。しかしながら近年高分子化学の進歩により有機高分子電解質が開発され、種々の粉体の鑄込成形が可能となっている。

鑄型としては石膏型が一般的であるが、素焼型や樹脂型等も用いられている。石膏型の作製に用いられる石膏には β 型と α 型とがあるが、一般にコスト及び泥漿の作製に用いた液体への石膏の溶解の問題から、陶磁器の作製には β 型、近年のファインセラミックスには α 型が多く用いられている。

泥漿の作製に用いられる液体としては一般に水が用いられるが、上述の石膏の溶解による成形体内へのカルシウムイオンの混入を避けるためにアルコールや白灯油等の有機溶剤が用いられることもある。また、原料粉体が

水と化学的に反応する場合も同様である。

(c) 射出成形法

射出成形法は、非可塑性の原料粉体に容積で15～30%程度の樹脂を添加し、熱により可塑化させて成形を行う。一般にセラミックスを射出成形する目的は、寸法精度の良いネットシェイプの製品を得ることにある。焼結体の寸法精度を上げるには、樹脂量は出来るだけ少ないことが望ましいが、型の隅々にまで原料を充填するには逆に樹脂を多くする必要がある。したがって、この相反する要求をバランス良く満足させることが重要である。樹脂にはポリスチレンのような熱可塑性樹脂が使用される。粉体粒子そのものは、その一粒一粒が樹脂によって完全に覆われていることが重要である。

射出成形機には縦型と横型がある。図1-4に横型の射出成形機の概略を示す。金型が閉まりノズル部にセットされると、加熱シリンダー内で溶融された樹脂で擬可塑化

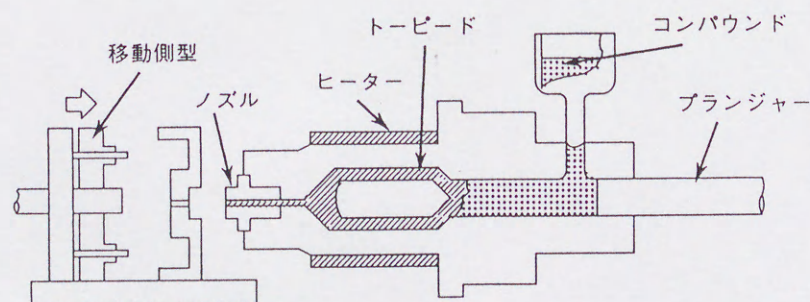


図1-4 射出成形機

されたセラミック原料粉体がプランジャーによって加圧され、型内に射出される。射出が完了するとプランジャーが後退し、ホッパーから新しい原料が供給される。その間に型は冷却され、成形体が脱形されて次のサイクルに入る。

セラミックスの射出成形では、可塑性を与えているのは焼成によって除去されるべき樹脂であり、大部分を占める原料粉体自身はほとんど流動に寄与しない。従って、樹脂の可塑剤、離型剤、希釈剤などが重要な因子となる。

射出成形や押出成形などの機械成形では、樹脂と原料粉体との均一な混合が最も重要となる。従って成形の前工程としてニーダー等により混合が行われるが、この工程も含めて原料粉体との摩擦による金属の摩耗粉の成形体中への混入が機能性セラミックスの作製上大きな問題となっている。

1-2-5 透光性 Y A G セラミックス

Y A G セラミックスは比較的最近注目されてきた材料であり、これまで工業的に利用された例はほとんどない。

ごく最近、池末ら⁽¹²⁾は静水圧加圧成形法 (cold isostatic pressing or CIP) と酸化イットリウムの超微粉末と酸化アルミニウムとの固相反応焼結法との組み合わせにより単結晶 YAG に遜色のないレーザー発振特性を

有するYAGセラミックスの作製に成功した。レーザー発振には結晶内で光を往復させることによる光の増幅が必要であり、このために用いられる結晶には光学的にひずみがなく均質なものが要求されることから、作製されたYAGセラミックスの光透過性の優秀さが伺える。

この透光性YAGセラミックスに残された課題はその機械的強度の点にあると考えられる。前述のように、セラミックスの機械的強度は、セラミックスを構成する結晶粒子の大きさに依存し⁽³⁾、微細な結晶粒子からなる焼結体ほど、その機械的強度は高くなる。池末らによって作製された透光性YAGセラミックスは、粒界における光散乱及び吸収の原因となる気孔や異相(YAP及び Al_2O_3)を除去するため⁽¹²⁾に高温で長時間の焼成が行われている。すなわち、結晶粒界を減らすために結晶粒子を成長させているため、低温で緻密化されたYAGセラミックスに比較してその強度は著しく低いと考えられる。

この問題点を克服し、高強度で透光性に優れたYAGセラミックスの開発が強く望まれている。

1-3 本研究の目的

高”透光性”及び”高強度”セラミックスの作製においては光の散乱因子となる粒界や第2相の構造や生成因子を明確にする必要がある。また、多結晶体では絶えず問題となる気孔の無い焼結体を得るには易焼結性原料粉末の

作製は欠くことの出来ない要素である。透光性YAGセラミックスの高機能化をはかることを目的として、粉末の合成から焼結体の作製までのプロセスを系統的に研究した例はない。そこで本研究では、高透光性、高強度YAGセラミックスを作製することを目的として、

- (1) 尿素法によるYAG微粉末の作製条件
- (2) YAGの焼結挙動
- (3) 焼結助剤としてのシリカの挙動
- (4) 高強度YAGセラミックスの作製方法とその物性

以上の4つの項目について検討を行った。

第1章では、従来の研究を概略し、研究の位置づけと目的について述べた。

第2章では、尿素法によりYAG微粉末を得る上でその前駆体沈殿の粒径や形態に及ぼす尿素や硫酸イオン濃度の影響について検討した。さらに生成した前駆体沈殿を形成している化学種について考察した。

第3章では、YAG微粉末の焼結に対する焼結雰囲気や原料粉末組成の影響について検討した。

第4章では、焼結助剤として広く用いられているシリカの焼結に及ぼす影響、ならびにその固溶について検討した。

第5章では、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の結晶粒子からなる高強度のYAGセラミックスを作製し、その諸物性に及

ぼす因子を検討し、高強度一透光性YAGセラミックスを
製するための条件を提示した。

第6章では、本研究の総括を行った。

参考文献

- (1) R. L. Coble, Am. Ceram. Soc. Bull., 38, 507 (1959)
- (2) M. A. Cayless and M. Marsden (eds): Lamps and Lighting, Third Edition, 1983, Edward Arnold
- (3) 浜野健也, “ファインセラミックスハンドブック”, 朝倉書店 pp. 259 (1984)
- (4) 同上, pp. 144
- (5) 林浩一, 特許072671 (1987)
- (6) P. Hing, Science of Ceramics, 8, 159-172 (1976)
- (7) “レーザーの基礎と応用”, テレビジョン学会編, 昭晃堂, pp. 42 (1981)
- (8) 平野真一, 一ノ瀬昇, “光機能材料セラミックス”, オーム社, pp. 11 (1988)
- (9) 宮内克己, 戸田曉三, “オプトセラミックス”, 技報堂出版, pp. 48 (1984)
- (10) 無機材質研究所研究報告書第49号 (1986), pp. 38
- (11) 池末明生, 特許21896 (1991)
- (12) Akio Ikesue, Toshiyuki Kinoshita, Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc., 78[1], p225-228 (1995)
- (13) 戸田曉三, 松山巖, セラミックス, 12, 13 (1977)
- (14) G. de With and H. J. A. van Dijk, Mat. Res. Bull., 19, 1669 (1984)
- (15) “セラミックス材料技術集成”, 産業技術センター, pp. 407 (1979)
- (16) 山路昭彦, 特許127908 (1975)

- (17) 柳谷高公, 特許55363 (1992)
- (18) I. F. Pantelyeyeva, V. V. Sakharov, A. V. Smolya and
A. V. Shoitova, U. S. S. R. Patent 564290 (1977)
- (19) 池末明生, 特許21896 (1991)
- (20) M. Mizuno, T. Noguchi, Dept. Govt. Ind. Des. Inst. Nagoya, 16,
171 (1967)
- (21) B. Cockayne, J. Less-Common Met., 114, 199 (1985)
- (22) J. S. Abell, I. R. Harris and B. Vockayne, J. Mater. Sci., 7, 1088
(1972)
- (23) "蛍光体ハンドブック", 蛍光体同学会編, オーム社 (1987)
- (24) Ohno, Abe, The Electrochemical Society Spring Meeting, p536
(1983)
- (25) T. P. Maidukova, E. N. Gudinitza and E. A. Mandzhgaladze
, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy, 14, 1090 (1978)
- (26) A. Ya. Neiman and L. A. Kvichko, Proceedings of the Conference
on the Kinetics and Mechanism of Chemical Reactions in the
Solid Phase, Part 2, Novosibirsk, 76 (1977)
- (27) ユニオンカーバイド社カタログ
- (28) 東芝セラミックスカタログ
- (29) 化学総説"機能性セラミックスの設計", 日本化学会編学
会出版センター, No. 37, pp. 158-161 (1982)
- (30) 素木洋一, "セラミックス製造プロセス", 技報堂出版
(1984)

第2章 尿素法によるYAG微粉末の作製

2-1 緒言

これまでYAGは単独では、難反応性、難焼結性と考えられてきた⁽¹⁾。これは単に古典的な手法、すなわち複合酸化物を構成する各端成分の酸化物粉末の混合物の焼成、によりその作製が試みられていた為である。

代表的なセラミックスであるアルミナセラミックスのうち、透光性セラミックスやレーザー素子用単結晶等の特殊な用途に用いられるものは、高純度であり、しかも微細で均一な α -アルミナ粉末を用いて作製されている。⁽²⁾⁽³⁾。

透光性YAGセラミックスの作製においても、アルミナセラミックス同様、高純度で反応性並びに焼結性に対して十分に配慮された粉末を作製出来れば、レーザー用母結晶として用いられている単結晶YAG同様に、化学的安定性、耐熱性並びに光学的均一性に優れた焼結体を得ることが可能と考えられる。

湿式法によりYAG前駆体粉末の合成を試みる場合、その最も簡単な方法はアンモニアを沈殿剤として用いるものであろう。この方法では、反応性に関しては良好な粉体を得られるものの、微粒子ゆえの強い凝集のため、セラミックス原料として利用するのは困難である。

化学反応により難溶性塩として沈殿粒子を得る湿式合成では、反応時の温度や濃度、pHや反応速度などにより得られる粒子の大きさや形態が変化する⁽⁴⁾が、これらに対する共存する陰イオン種の影響もまた大きいことはよく知られている⁽⁵⁾。特に尿素法では溶液全体にわたって均一に沈殿生成が進むため、その反応は溶液内に存在する化学種に基づく平衡状態に近く、陰イオンの影響は顕著に現れると考えられる。

本章では微細で均一形状を持つYAG粉末を得ることを目的として、硫酸イオンの共存下、尿素法を用いてイットリウム塩とアルミニウム塩との混合溶液から得られるYAG前駆体粉末の大きさ及び形態に対する尿素及び硫酸イオンの影響について調べた。

2-2 実験方法

2-2-1 実験

YAG前駆体粉末の作製について図 2-1 に実験のフローシートを示す。

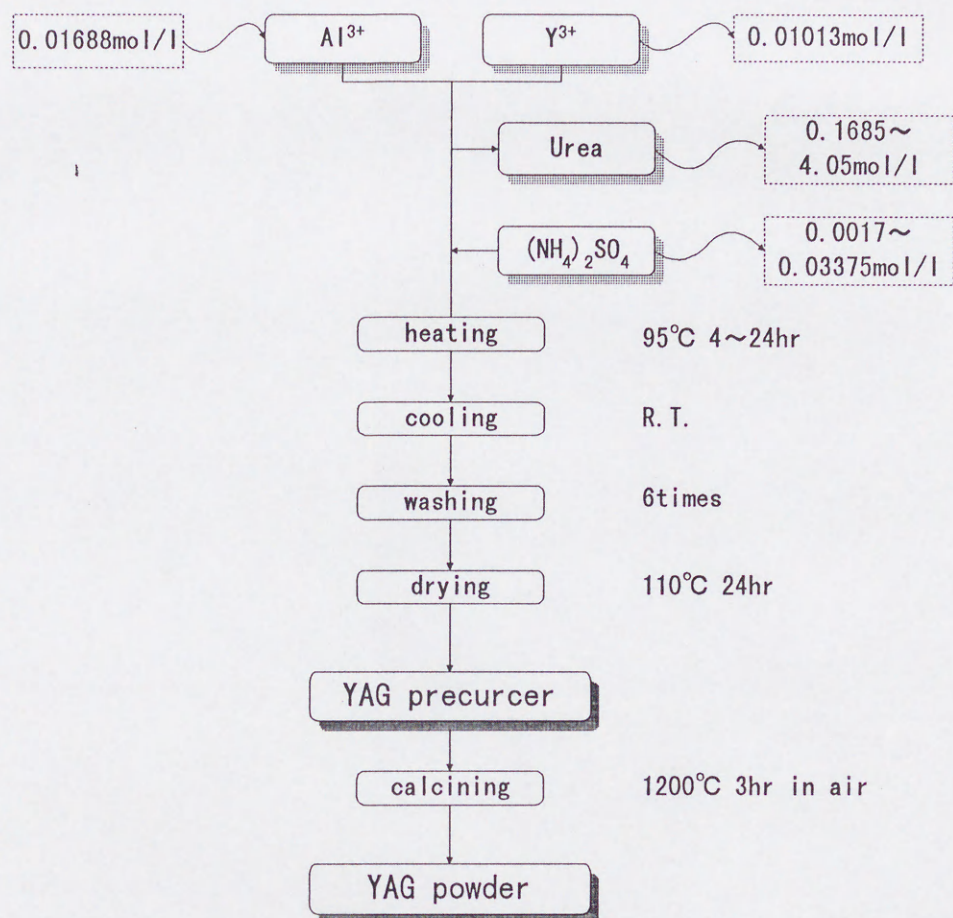


図2-1 YAG前駆体粉末作製のフローシート

2-2-2 粒子状YAG前駆体粉末の作製

尿素法によるYAG前駆体粉末の作製のための原料としては酸化イットリウム（信越化学工業製99.99%Y₂O₃）、塩化アルミニウム（和光純薬工業製AlCl₃・6H₂O特級試薬）、硫酸アンモニウム（和光純薬工業製(NH₄)₂SO₄特級試薬）及び尿素（和光純薬工業、特級試薬）をそれぞれ用いた。

塩化アルミニウムおよび硫酸アンモニウム水溶液は、イオン交換水でそれぞれ 1.0mol/l となるように溶解して調整した。また、イットリウム塩水溶液は、酸化イットリウムを溶解後の濃度が 1.0mol/l となるよう所定量秤量し、必要量よりも若干過剰の塩酸に溶解して調整した。いずれの溶液も、0.2 μ m メンブランフィルターで加圧ろ過した後、出発原液とした。

これらの原液を、金属イオンとして 0.027mol/l、硫酸イオンとして 0.017mol/l の濃度となるよう I に所定量を混合し、さらに $[Urea]/([Y^{3+}]+[Al^{3+}])=6.24\sim 150$ (以後 $[Y^{3+}]+[Al^{3+}]=[M]$ と略記する) となるように尿素を加え、水で希釈して全体量を 2000ml とした。金属イオン濃度は、尿素の溶解度と金属イオン濃度に対する比率とを考慮して決定した。また、硫酸イオン濃度による前駆体粉末の形態変化は $[SO_4^{2-}]/[M]=0.0625\sim 1.25$ の範囲において観察した。この溶液を攪拌機で強攪拌しながら、95℃ まで加熱し、4～24 時間保持後、冷水中に放置して冷却した。生成した沈殿は、遠心分離機を用いたデカンテーション法で 6 回イオン交換水により洗浄し、110℃ で 24 時間乾燥した後、アルミナ乳鉢中で軽く粉碎して前駆体粉末を得た。

得られた前駆体粉末粒子の形態は、透過型電子

顕微鏡 (TEM, 日本電子・JEM-100SX) により観察した。前駆体粉末の化学組成並びに不純物量の測定は、ICP-AES(セイコー電子工業、SPS-1700VR)、及び原子吸光光度計(島津、AA-640)を用いて行った。なお、前駆体粉末の化学組成のうち炭酸量の測定は、試料を酸分解後、生成した炭酸ガスを過剰の水酸化バリウムによって捕集する逆滴定法により行った。前駆体粉末の熱分解挙動は熱重量分析及び示差熱分析器 (TG-DTA, 理学, 高温型) を用いて考察した。粉末の比表面積測定には BET(ベータサイエンティフィックコーポレーション、Model4200)を用いた。

2-2-3 前駆体粉末の熱分解法による Y A G 微粉末の作製

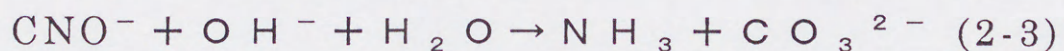
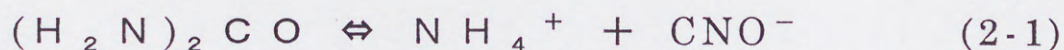
得られた前駆体粉末の熱分解に伴う結晶相の変化は、種々の温度で 3 時間空気中で仮焼することにより追跡した。昇温速度は $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ とした。また、熱処理時の各段階での試料の結晶相は、粉末 X 線回折法 (理学電機、ガイガーフレックス) により決定した。仮焼粉末の形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立・S-2360N) により観察した。

2-3 結果及び考察

2-3-1 沈殿生成

尿素の加水分解反応は古くから調べられており、一般に次のように理解されている⁽⁶⁾。

まず尿素は、昇温によりアンモニウムイオンとシアン酸イオンを生じる(2-1)。生成したシアン酸イオンは酸性溶液中においては(2-2)式のように反応し、結果として pH が上昇する。また、中性並びにアルカリ性溶液中では(2-3)式のように反応して、炭酸イオン並びにアンモニアを生成する。



以上のように尿素は、金属イオンの水酸化物や炭酸塩の生成に利用することが可能である。

沈殿生成時の、時間と温度並びに pH の変化の様子を図 2-2 に示す。沈殿の生成開始点は、個々の pH 曲線上に示してある。金ら⁽⁷⁾が指摘しているように、温度上昇に伴って一旦は pH が低下するが、80～85℃ 付近から尿素の加水分解が著しくなり、pH が上昇しはじめる。pH が上昇しはじめ

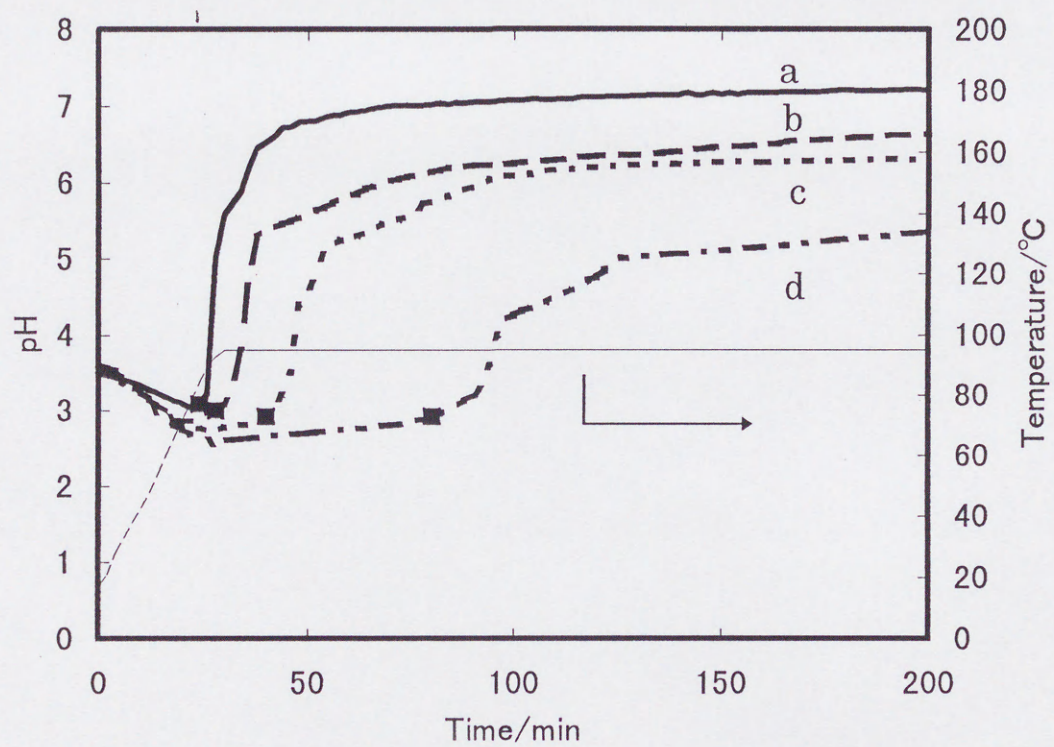


図 2-2 Y-Al 混合溶液の温度及び pH の経時変化

■ : 沈殿形成による白濁開始点

a: $[\text{Urea}]/[\text{M}]=150$, b: $[\text{Urea}]/[\text{M}]=100$, c: $[\text{Urea}]/[\text{M}]=37.5$,

d: $[\text{Urea}]/[\text{M}]=6.24$

て間もなく、白濁の生成が見られる。白濁の生成後しばらくは pH は安定しているが、その後急激に上昇し、再度 pH4.5～5.5 付近で変化が緩慢となっている。上記の過程での母液中の各金属元素の濃度変化を、反応液を急冷することにより反応を停止させ、そのろ液中の金属イオン濃度を分析することで求めた。図 2-3 にみるようにろ液中の Al^{3+} が無くなると Y^{3+} の減少が開始する、すなわち尿素法による Al^{3+} と Y^{3+} の沈殿反応は、共沈ではなくほぼ独立に段階的に起こっている。これより、沈殿生成初期の白濁は、アルミニウム塩によるものであり、沈殿生成後しばらくの間 pH 変化が安定化するのには、生成された沈殿剤が直ちに沈殿生成に消費されるためで、その後の急激な pH の上昇はアルミニウム塩の沈殿反応がほぼ終了し、残存する尿素が加水分解することによることが判る。また、pH4.5～5.5 付近で再度 pH 変化が緩慢となるのはイットリウム塩の沈殿が生成しはじめるためである。イットリウム塩の沈殿生成がほぼ終了すると、pH が上昇するが反応終期の pH は尿素濃度によって大きく異なっている。これは、高温においてアンモニアの蒸発が促進されていることや、硫酸イオンの添加に用いた硫酸アンモニウムや尿素の加水分解によって、溶液中のアンモニウムイオン濃度が増加して水酸化アン

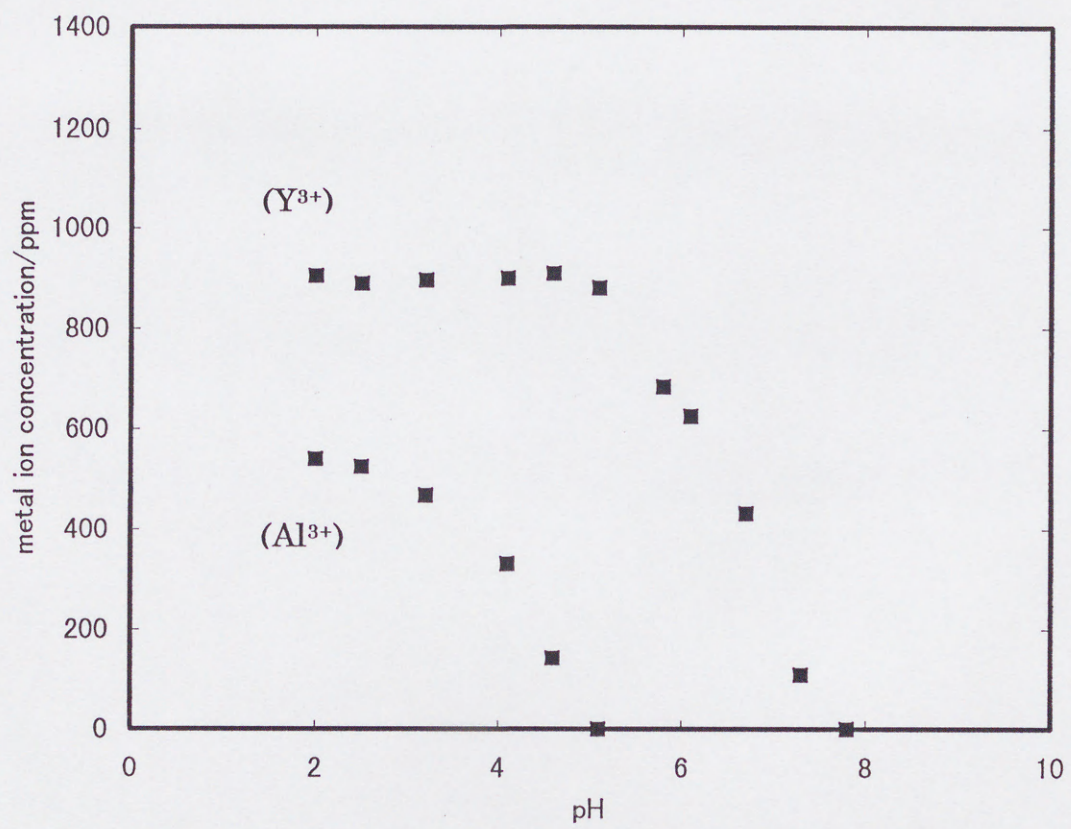


図 2-3 pH によるろ液中の金属イオン濃度変化

モニウムの解離が妨げられるためである。

2-3-2 沈殿粒子の形態

図 2-4 に尿素濃度が異なる場合の、アルミニウム及びイットリウム沈殿生成終了後の沈殿粒子の TEM 写真を示した。アルミニウム塩の沈殿は報告されているとおり⁽⁷⁾、球状の粒状粒子となっているが、その大きさは尿素濃度によって大きく異なる。沈殿粒子の大きさは、沈殿の核発生量とその成長速度によって決まる。核発生量は溶液の過飽和度に依存し、本実験条件下においては、沈殿剤の生成速度が速いほど多くの核が生じ、結果として沈殿粒子は小さくなると考えられる。図 2-5 はアルミニウム沈殿 200 個を測定して求めた平均粒子径と尿素濃度との関係を示したものであり、尿素濃度の増加とともに沈殿の平均粒子径は小さくなっている。

尿素濃度によらず、イットリウム沈殿は先に生成したアルミニウム沈殿を被覆するように生成している。この生成機構としては、先に生成したアルミニウム沈殿がイットリウム沈殿を生成させる際の核生成の種子あるいは核生成の促進剤として働くことが考えられる。しかしながら、尿素濃度が高い場合にはイットリウム沈殿はア

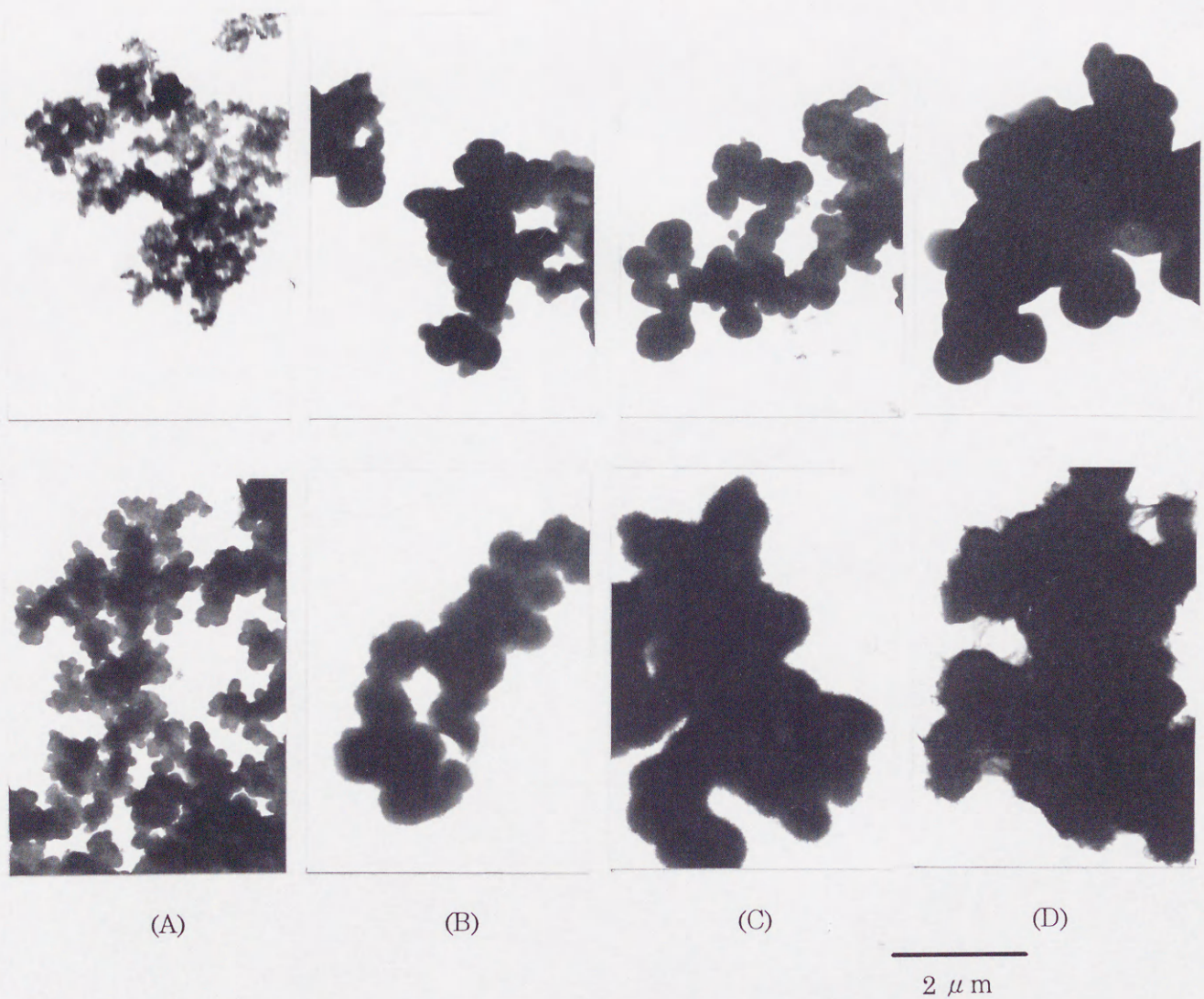


図 2-4 アルミニウム(上)及び YAG(下)

前駆体沈殿の TEM 写真

(A) : $[\text{Urea}]/[\text{M}]=150$, (B) : $[\text{Urea}]/[\text{M}]=105$
 (C) : $[\text{Urea}]/[\text{M}]=37.5$ (D) : $[\text{Urea}]/[\text{M}]=6.25$

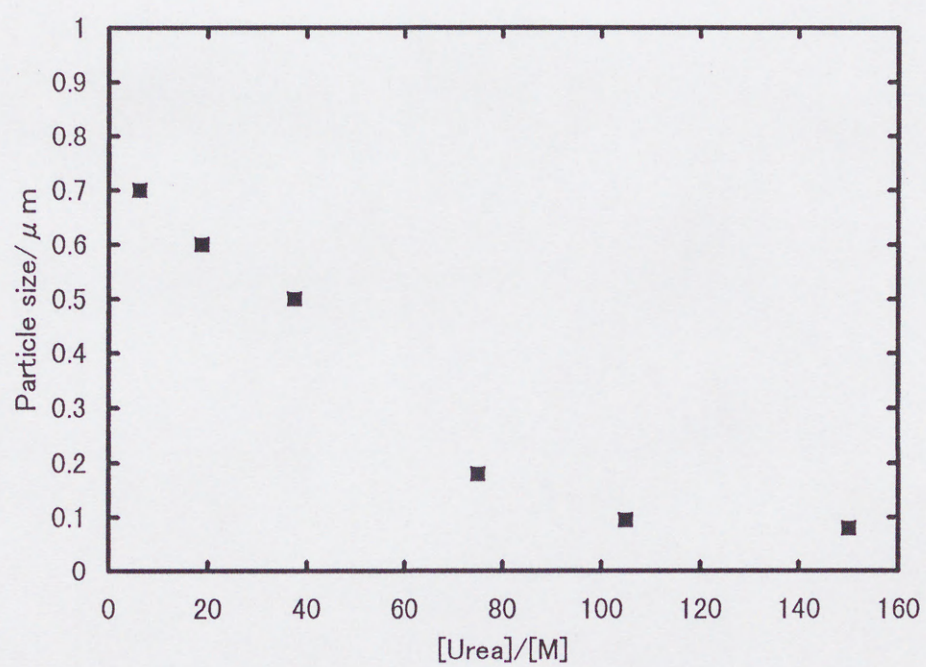


図 2-5 尿素濃度によるアルミニウム前駆体沈殿の粒形変化

ルミニウム沈殿表面に緻密な被覆膜を形成しているのに対して、尿素濃度の低下とともにその形骸は、柱状沈殿から最終的に不定形沈殿へと変化している。これらのイットリウム沈殿の形骸変化は、アルミニウム沈殿の生成時に考察したような、加水分解速度の違いによるものと考えるのは困難であり、生成する化学種が異なることを示唆している。図 2-6 には、尿素濃度の変化に伴う沈殿の BET 法による比表面積変化とあわせて、イットリウム沈殿の形骸変化を領域(A)：不定形、領域(B)：柱状、領域(C)：緻密質被覆として示してあるが、両者の変化はほぼ一致している。アルミニウム沈殿物の比表面積は尿素濃度の増加とともに単調に大きくなることから、この比表面積の変化はそのほとんどがイットリウム沈殿の形骸変化によるものと考えてよい。

図 2-7 に、尿素濃度並びに硫酸イオン濃度を種々変化させた場合にアルミニウムの球状沈殿粒子表面に生成するイットリウム沈殿の形骸変化を見た結果を示す。硫酸イオン濃度の低下とともに、いずれの形骸のイットリウム沈殿もより低い尿素濃度側で生成するようになっており、硫酸イオン濃度の金属イオン濃度に対するモル比が 0.31 以下ではもはや不定形沈殿は生成しなくなっている。また、さらに硫酸イオン濃度が低下し

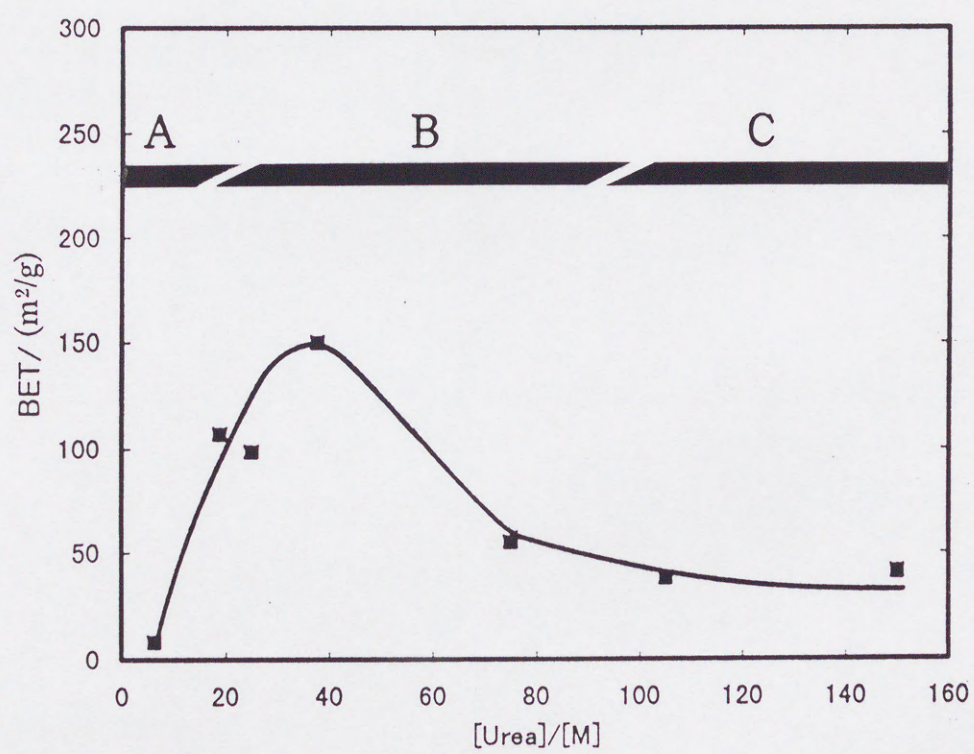


図 2-6 尿素濃度による YAG 前駆体粉末の BET 変化
 A: 無定形被覆領域 B: 柱状晶被覆領域
 C: 緻密質被覆領域

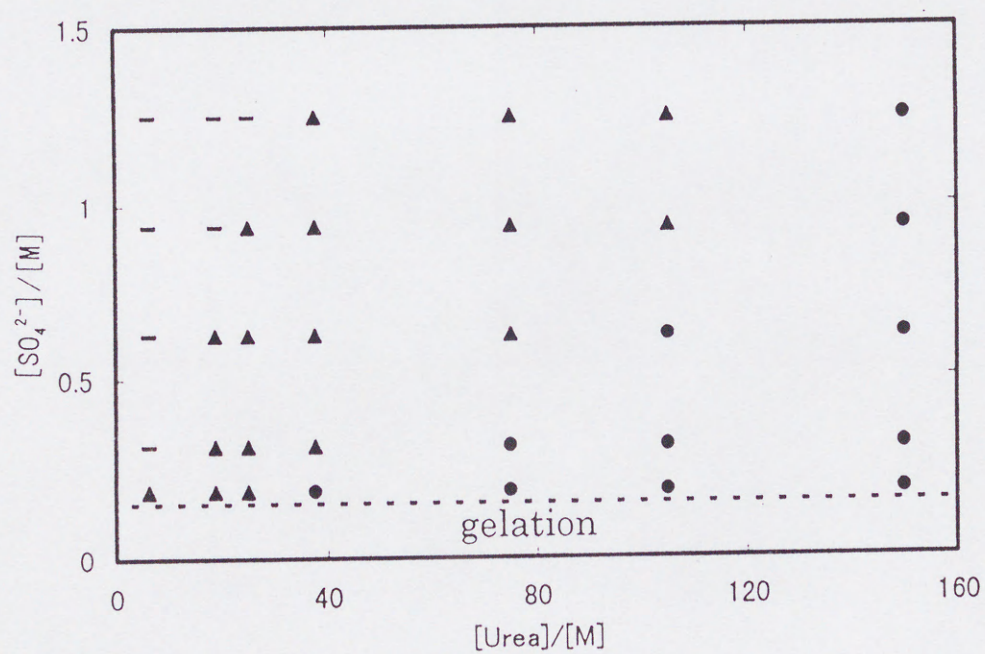


図 2-7 アルミニウム沈殿上に生成するイットリウム沈殿
の尿素及び硫酸イオン濃度による形態変化
—:無定形被覆, ▲:柱状晶被覆, ■:緻密質被覆

モル比で 0.13 以下となると硫酸イオンの添加効果が見られなくなり、微細なゲル状沈殿となる。

2-3-3 沈殿組成

化学組成分析の結果、沈殿中に含まれる化学種は Al^{3+} , Y^{3+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- 及び H_2O であり、出発溶液中に含まれている Cl^- や NH_4^+ は見出されなかった。ただし $[\text{Urea}]/[\text{M}]=6.25$ では、上記の化学種以外に極微量 (0.5%) の NH_3 が認められた。図 2-8 は沈殿中に含まれている炭酸及び硫酸量を示したもので、尿素濃度の増加とともに炭酸塩が増加し、逆に硫酸塩が減少していることが判る。よって、これらの陰イオン並びにアンモニウムイオンの関与する化学種により形態に変化が生じたものと考えられる。

図 2-9、2-10 はそれぞれ熱重量分析及び示差熱分析の結果である。

生成した化学種を同定することを目的として、 $[\text{Urea}]/[\text{M}]=150$ 及び 6.24 の条件において、イットリウム沈殿とアルミニウム沈殿とを個別に合成し、熱分解挙動及び化学組成を調べた。合成条件はアルミニウム及びイットリウムイオンを同時に添加していないこと以外は Y A G の場合と同様である。

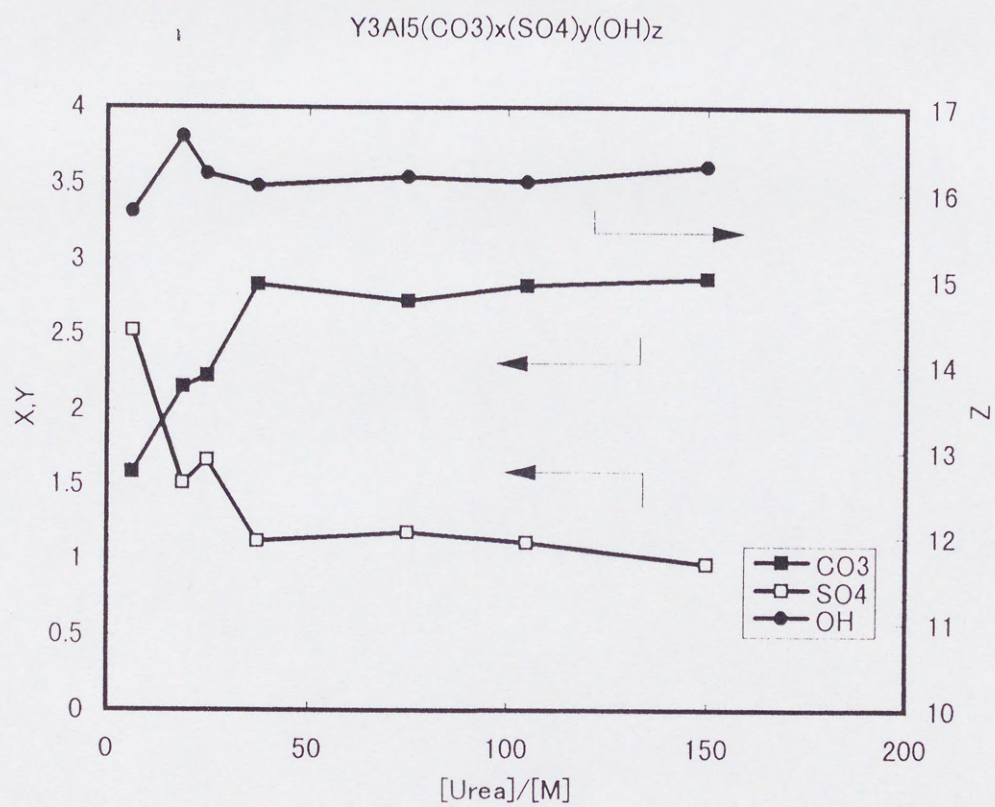


図 2-8 尿素濃度による前駆体粉末中の炭酸、硫酸及び水酸化物イオン含有量の変化

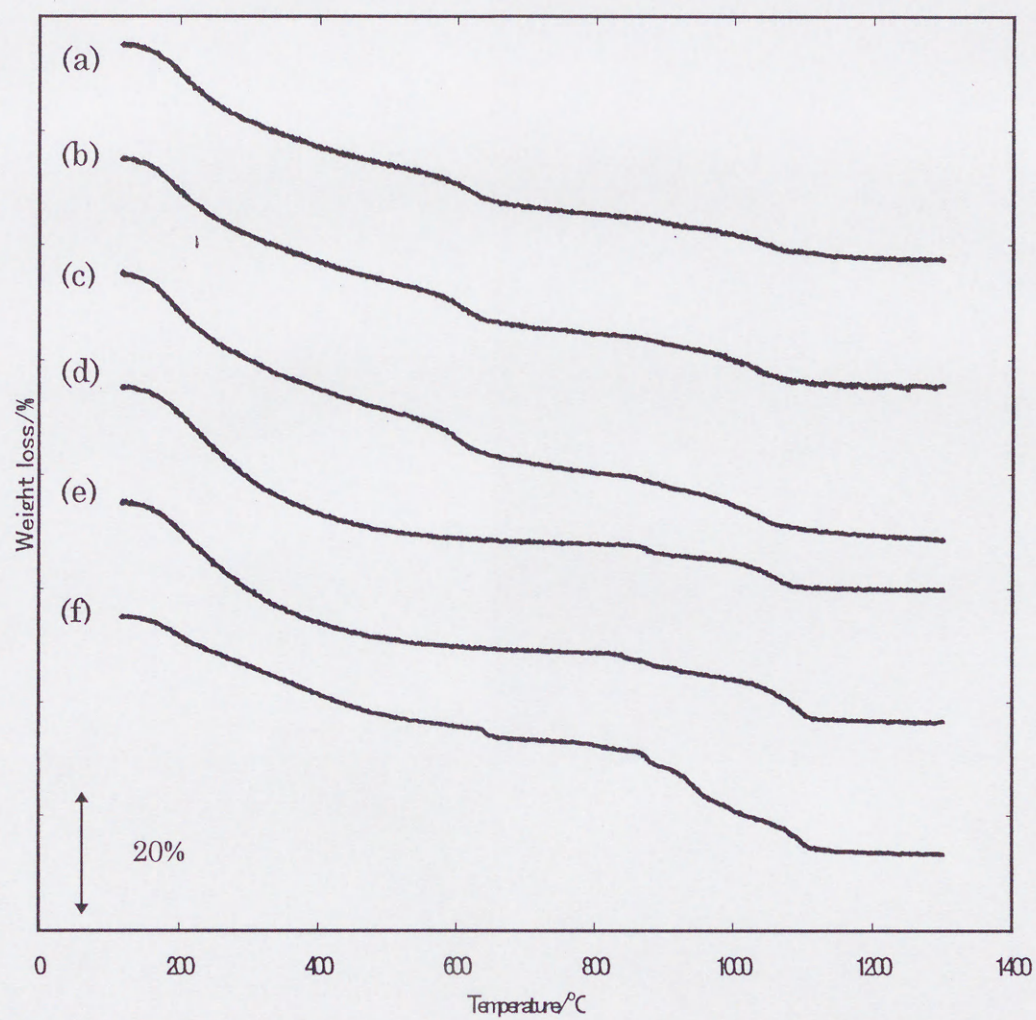


図 2-9 尿素濃度による TG 変化

(a):[Urea]/[M]=150, (b):[Urea]/[M]=105, (c):[Urea]/[M]=75,
 (d):[Urea]/[M]=37.5, (e):[Urea]/[M]=18.8, (f):[Urea]/[M]=6.25

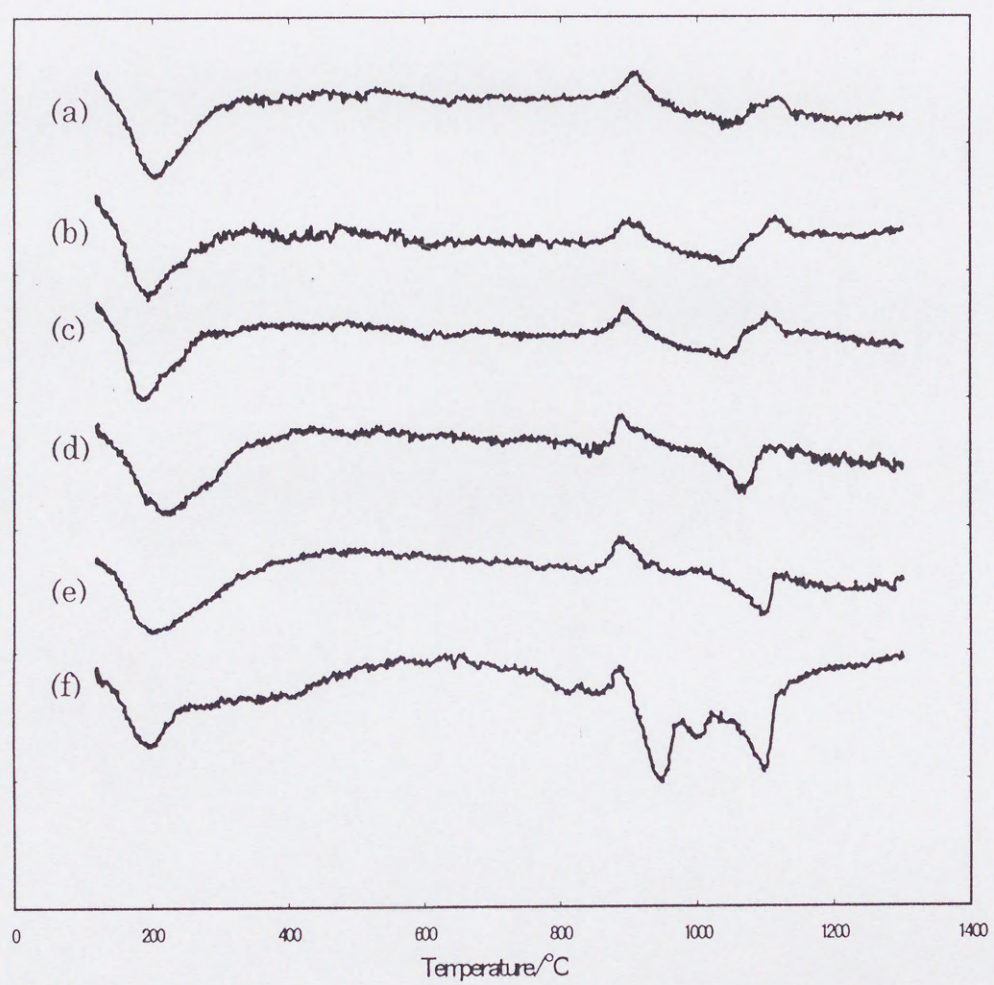


図 2-10 尿素濃度による DTA 変化

(a):[Urea]/[M]=150, (b):[Urea]/[M]=105, (c):[Urea]/[M]=75,
 (d):[Urea]/[M]=37.5, (e):[Urea]/[M]=18.8, (f):[Urea]/[M]=6.25

TG-DTA の結果を図 2-11 に示す。また、熱分解途上での結晶相の変化を表 2-1 に示す。

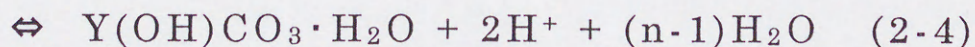
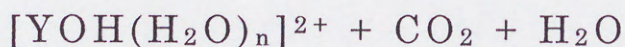
これより、アルミニウム沈殿は不定形アルミナ水和物と少量の硫酸アルミニウムとからなっており、尿素濃度の低下とともに硫酸アルミニウムが若干増加することが解る⁽⁶⁾。

これに対して、イットリウム沈殿の分解挙動は複雑である。

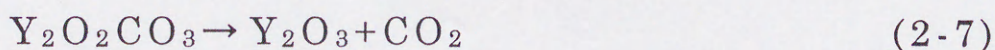
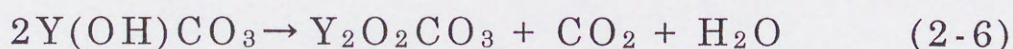
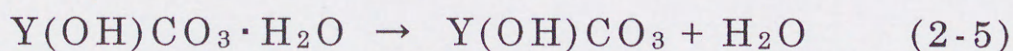
図 2-11(c)における 650°C 付近の重量減少は、イットリウムの塩化物塩や硝酸塩を尿素を用いて加水分解した場合に得られる塩基性炭酸イットリウム($Y(OH)CO_3$)由来の脱炭酸反応であり式(2-7)に相当する⁽⁴⁾。

以上の結果から、前駆体沈殿中に含まれている炭

< 塩基性炭酸イットリウムの生成 >



< 塩基性炭酸イットリウムの熱分解 >



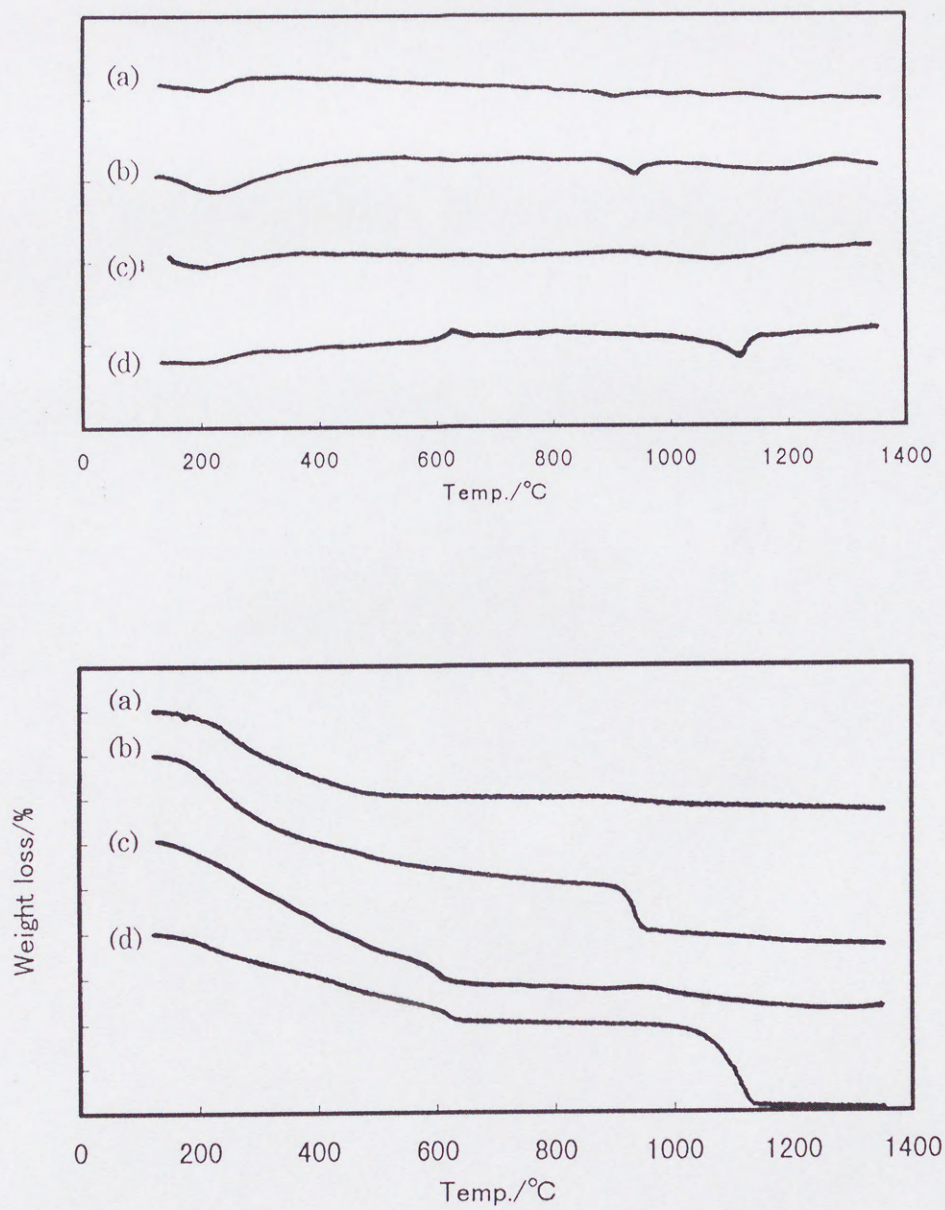


図 2-11 アルミニウム及びリットリウム前駆体の TG-DTA 曲線
 (a):[Urea]/[Al]=150, (b):[Urea]/[Al]=6.25, (c):[Urea]/[Y]=150,
 (d):[Urea]/[Y]=6.25

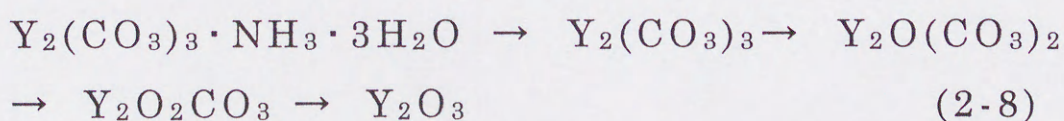
表 2-1 種々の温度で焼成した YAG、イットリウム及びアルミニウム前駆体の結晶相の変化

| experimental annealing temp. (°C) | Y-Al-150 | Al-150 | Y-150 | Y-Al-6.25 | Al-6.25 | Y-6.25 |
|---|---|--|-------------------------------|--|---|--|
| 550 | amorphous | amorphous | | amorphous | amorphous | Y ₂ O ₂ SO ₄ |
| 600 | amorphous | η -Al ₂ O ₃ (vw) | Y ₂ O ₃ | Y ₂ O ₂ SO ₄ | Al ₂ (SO ₄) ₃ (vw) η -Al ₂ O ₃ (vw) | Y ₂ O ₂ SO ₄ |
| 800 | Y ₂ O ₃ | η -Al ₂ O ₃ (vw) | Y ₂ O ₃ | Y ₂ O ₂ SO ₄ | Al ₂ (SO ₄) ₃ (vw) η -Al ₂ O ₃ (vw) | Y ₂ O ₂ SO ₄ |
| 1000 | YAlO ₃ ($\overline{6}$) Y ₄ Al ₂ O ₉ (w) | η -Al ₂ O ₃ (w) | Y ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ Y ₄ Al ₂ O ₉ (w) YAlO ₃ ($\overline{6}$) (w) | η -Al ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ Y ₂ O ₂ SO ₄ (vw) |
| 1100 | YAG Y ₄ Al ₂ O ₉ (w) YAlO ₃ ($\overline{6}$) (vw) | θ -Al ₂ O ₃ (w) | Y ₂ O ₃ | YAP YAG Y ₄ Al ₂ O ₉ (w) | η -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ |
| 1200 | YAG | θ -Al ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | YAP YAG Y ₄ Al ₂ O ₉ (vw) | α -Al ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ |

(vw):very weak (w):weak

酸イオンは全てイットリウム化合物として存在し、その化合物は主として $[\text{Urea}]/[\text{M}]=150\sim 75$ の範囲では $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Urea}]/[\text{M}]=37.5\sim 18.8$ の範囲では $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。この結果は、図 2-2 に示した pH 変化ともよく一致している。すなわち、尿素濃度が高い場合にはより高い pH においてイットリウムの沈殿が生成するようになっており、これにより式 (2-4) 左辺の $[\text{YOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ が増加することから塩基性塩の生成量が多くなるものと考えられる。更に尿素濃度を下げた場合の $[\text{Urea}]/[\text{M}]=6.25$ においては、再度 650°C 付近に顕著な重量減少が認められるようになる。この重量減少は組成分析の結果、明らかに脱炭酸によるものであった。この条件において、イットリウム沈殿の生成する pH から考えて塩基性炭酸イットリウムが生成すると考えるのは困難である。

塩基性炭酸イットリウムとよく似た熱分解挙動をする化学種として $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3\cdot\text{NH}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が知られている⁽⁸⁾。



この化合物と塩基性塩との大きな違いは、最終の

脱炭酸反応 ($Y_2O_2CO_3 \rightarrow Y_2O_3$) が塩基性塩では吸熱反応であるのに対して、発熱反応となることであり、図 2-11(d) に示したイットリウム沈殿 DTA 曲線とよく一致する。しかしながら、YAG 前駆体及びイットリア前駆体ともこの化学種に期待される量のアンモニアは含んでいないことから、他の組成式で示される化合物と考えられ、今後詳細な検討が必要である。

図 2-9 及び図 2-11(c), (d) に見られる、 $950^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ にかけての重量減少は硫酸イットリウムの第 2 段の脱硫酸反応、式 (2-10)、に相当する (図 2-12 参照)。しかしながら、第一段の脱硫酸反応、式 (2-8)、がほとんど認められないことから、 $Y_4O_5(SO_4) \cdot 10H_2O$ (5) 等の塩基性硫酸イットリウム由来のものとも考えられる。

< 硫酸イットリウムの熱分解反応 >

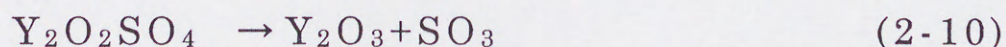
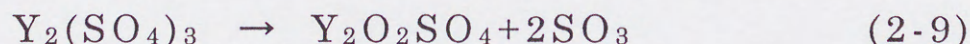


図 2-13 及び図 2-14 は塩化イットリウムと尿素とを用いて合成した塩基性炭酸イットリウムと市販の硫酸アルミニウム及び同じく市販の硫酸イットリウムとを重量比で 1:1 及び 1:5 に混合し

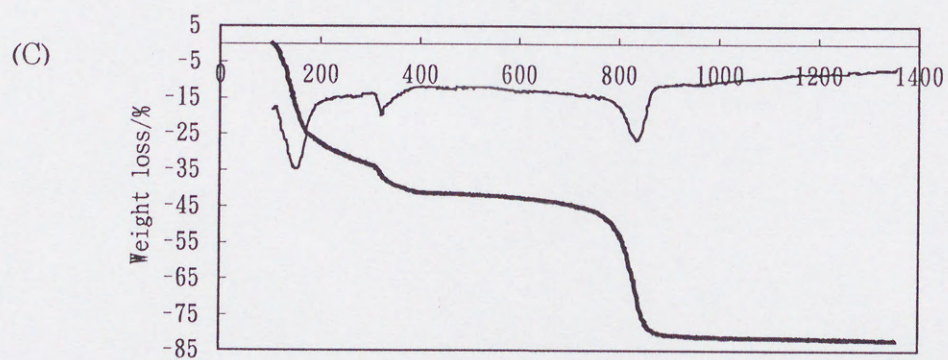
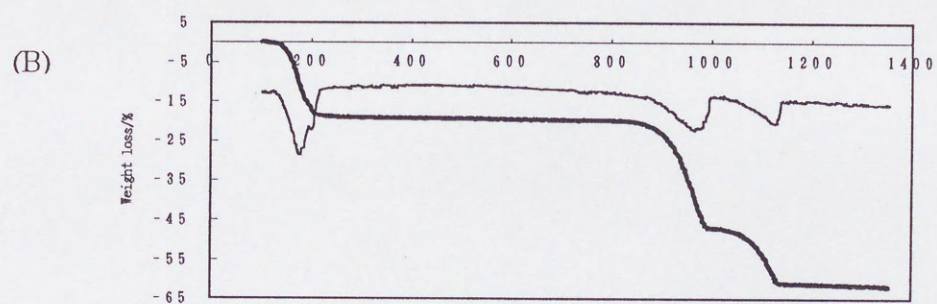
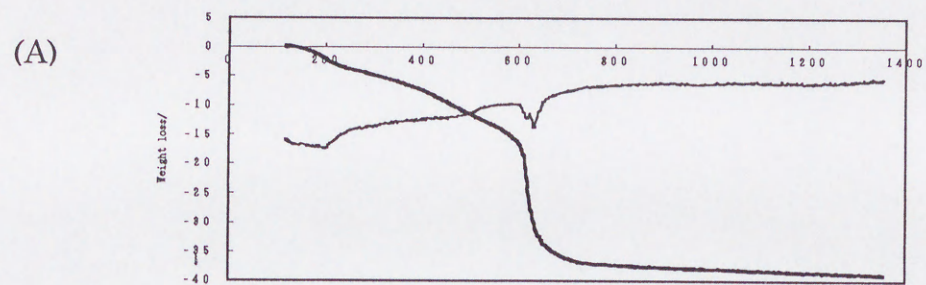


図 2-12 塩基性炭酸イットリウム, 硫酸イットリウム, 及び硫酸アルミニウムの
TG-DTA 曲線
(A): $\text{Y(OH)CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (B): $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, (C): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

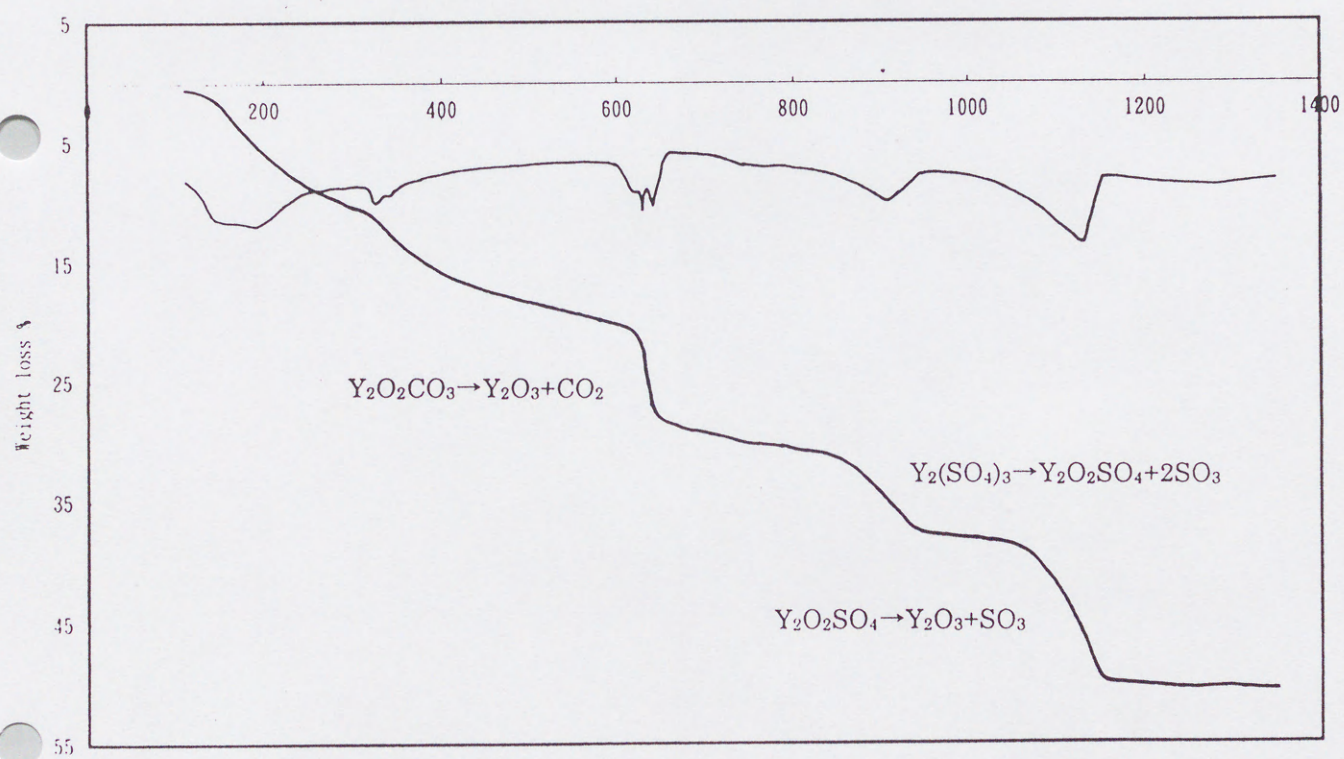


図 2-13 $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O + Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O (1:1)$ 混合物の TG-DTA 曲線

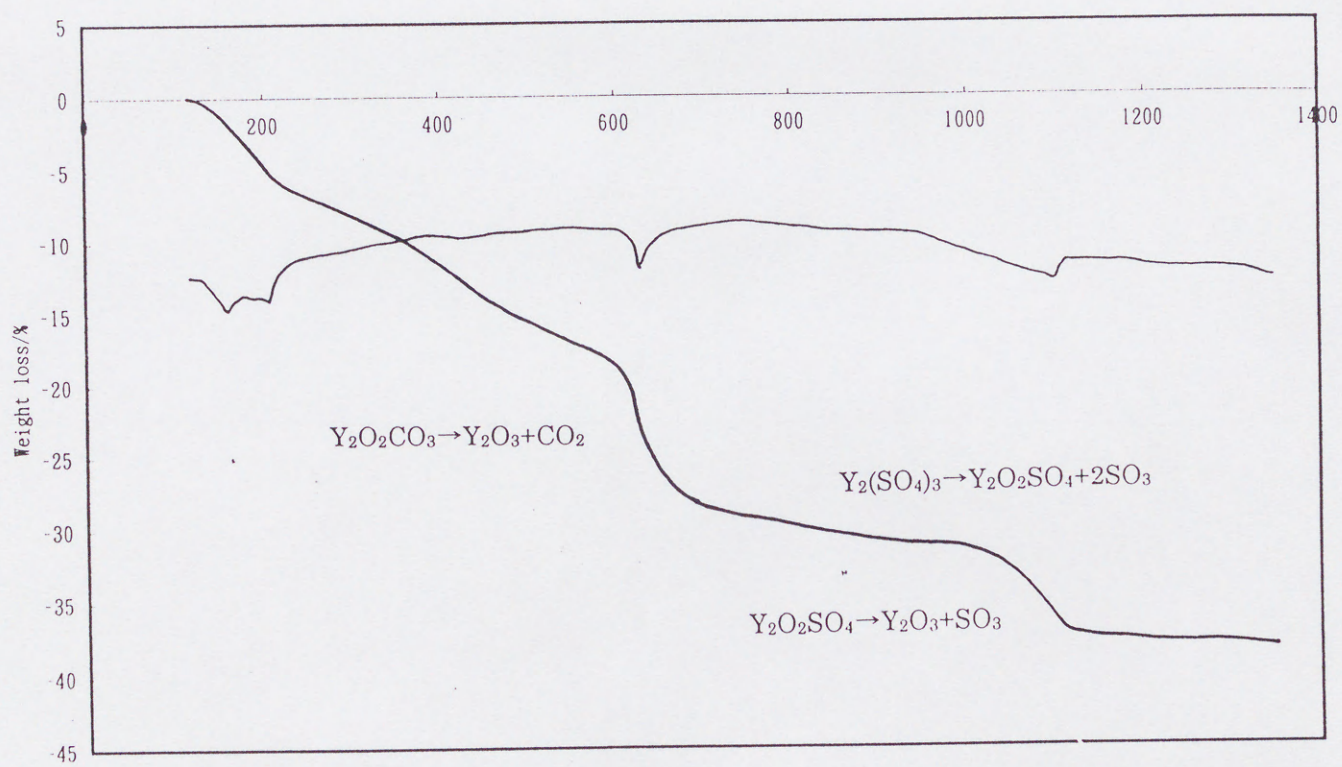


図 2-14 Y(OH)CO₃·H₂O+Y₂(SO₄)₃(7:1)混合物の TG-DTA 曲線

たものの TG-DTA 曲線である。図 2-12 との比較から明らかなように、図 2-13 では硫酸アルミニウムの分解に伴う重量減少は認められなくなっており、また、図 2-14 では硫酸イットリウムの第 1 段の脱硫酸反応に伴う重量減少量と第 2 段のそれとの比率が逆転し、第一段の脱硫酸反応がほとんど認められなくなっている。分解途上の 550°C での結晶相を XRD で調べたところ、塩基性炭酸イットリウム－硫酸アルミニウムの系では硫酸酸化イットリウムと硫酸イットリウム、及び少量の硫酸アルミニウムであり、硫酸イットリウムの系では硫酸イットリウムと硫酸酸化イットリウムであった。塩基性炭酸イットリウムの代わりに正炭酸イットリウムを用いた場合にも同様の結果となった。この結果は、塩基性炭酸イットリウム及び炭酸イットリウムが分解途上において硫酸塩と陰イオンの授受反応を起こすことを意味している。従って、熱分解途上において認められる結晶相は仮のものであり、前駆体沈殿の真の姿ではないことになる。

以上、組成分析、TG-DTA 及び XRD を用いて無定形アルミナ水和物を被覆しているイットリウム沈殿の化学種の同定を試みたが、硫酸塩の熱分解挙動が複雑であり、同定は困難であることが解った。今後赤外吸収スペクトル (IR) 等を用いて

詳細に検討する必要がある。

2-3-4 沈殿物の加熱変化

いずれの合成条件によっても、得られた沈殿物は全て非晶質であった。しかしながら、加熱に伴う相変化は、合成条件により顕著に変化した。代表的な例を図 2-15 に示すが、(A)では 1100°C で既に単一相となっているのに対して、(B)では 1200°C においても依然としてかなりの量の異相が存在している。この反応性の違いは、図 2-8 に示す沈殿中の硫酸量の違いと良く一致している。硫酸アルミニウム並びに硫酸イットリウムの分解温度はそれぞれ 980°C、1150°C であり、水酸化物や炭酸塩に比較して多分に難分解性である。また、図 2-4 から解るように、個々の沈殿粒子を形成する核となるアルミニウム沈殿並びにそれを被覆しているイットリウム沈殿共に、沈殿中の硫酸量の増加に伴い、粗大化している。このように、沈殿中の難分解性塩の量とサイズ効果により反応性に差が生じたものと考えられる。

$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.017 \text{ mol/l}$ において尿素量を変化させた場合に得られる沈殿の熱分解途上における結晶相を図 2-16 に、また、1200°C における仮焼粉末の一例を図 2-17 に示す。 $[\text{Urea}]/[\text{M}] \geq 100$ にお

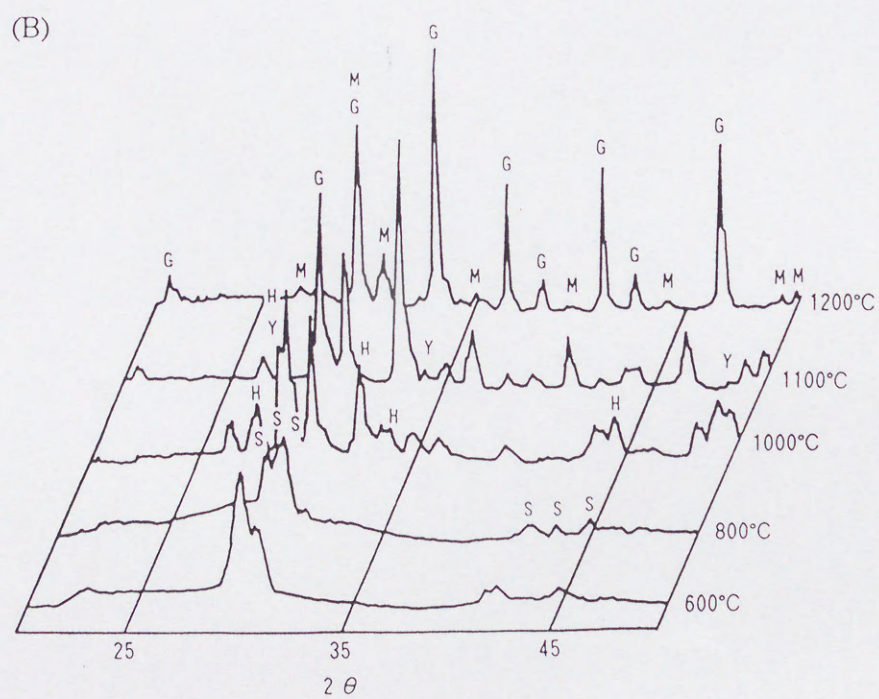
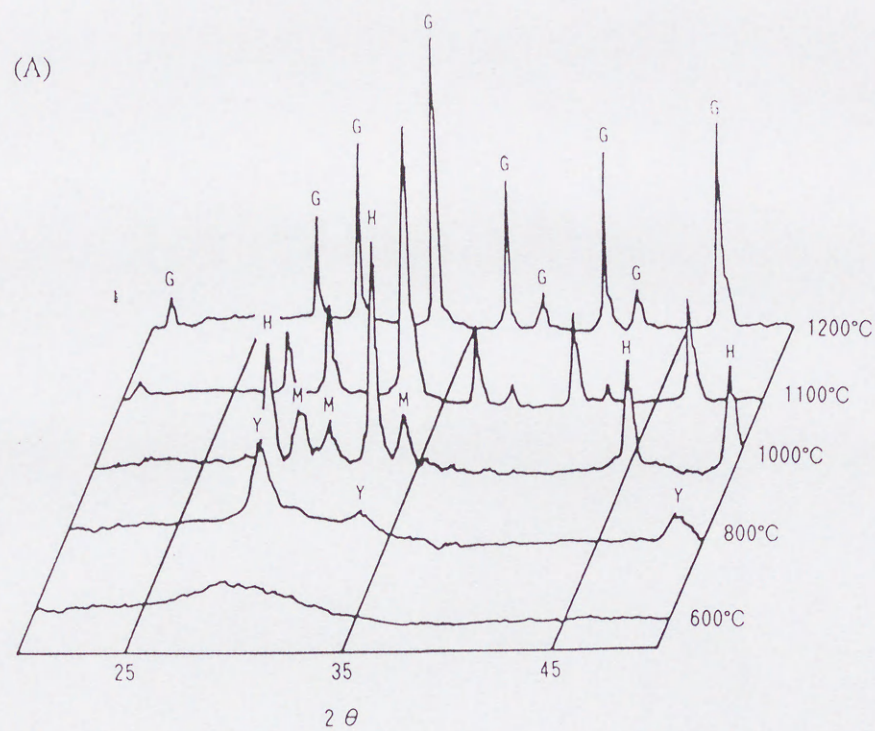


図 2-15 仮焼温度による X 線回折パターンの変化

G: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, H: YAlO_3 (hexagonal), M: $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, S: $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, Y: Y_2O_3

(A): $[\text{Urea}]/[\text{M}]=150$, (B): $[\text{Urea}]/[\text{M}]=6.24$

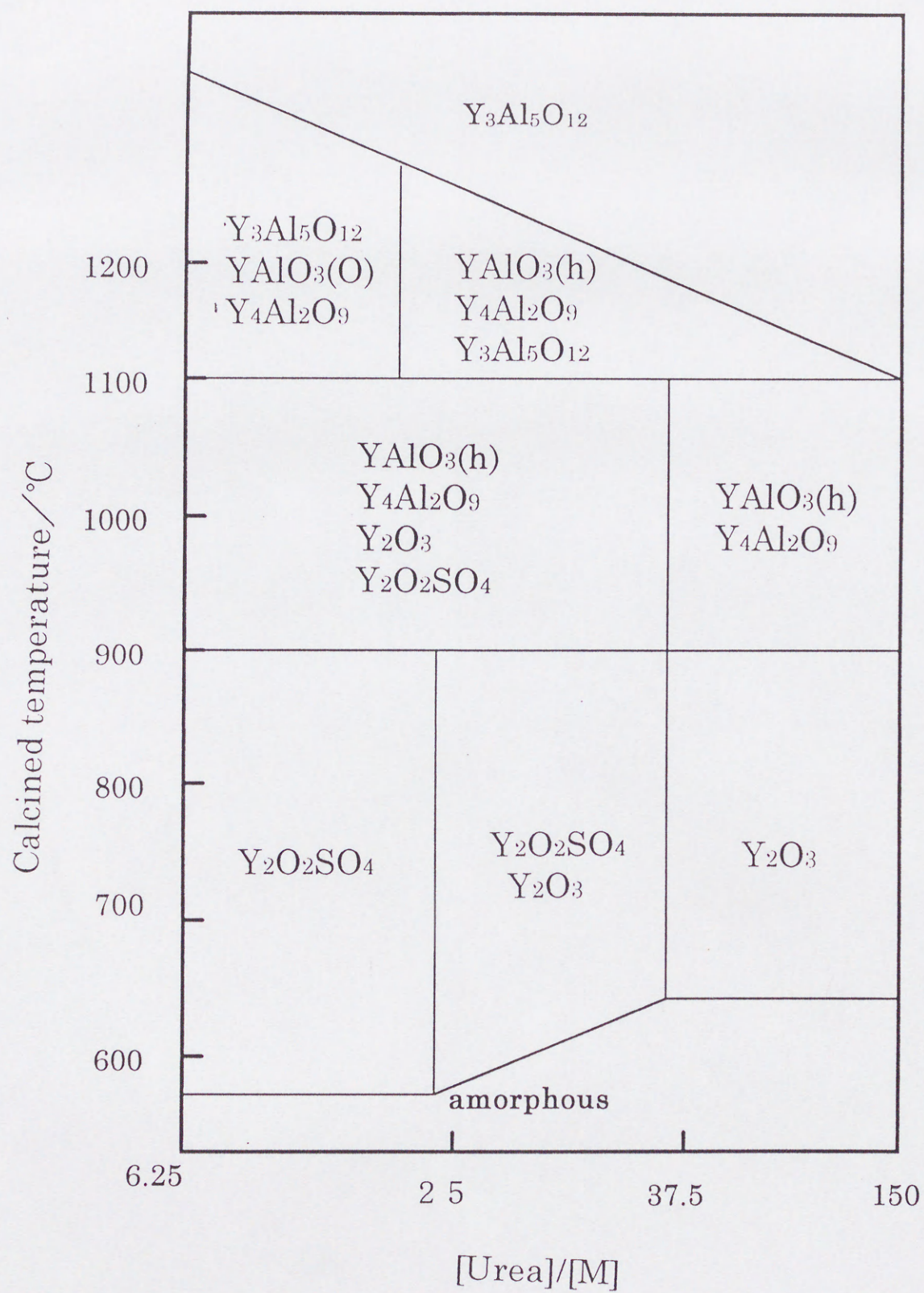
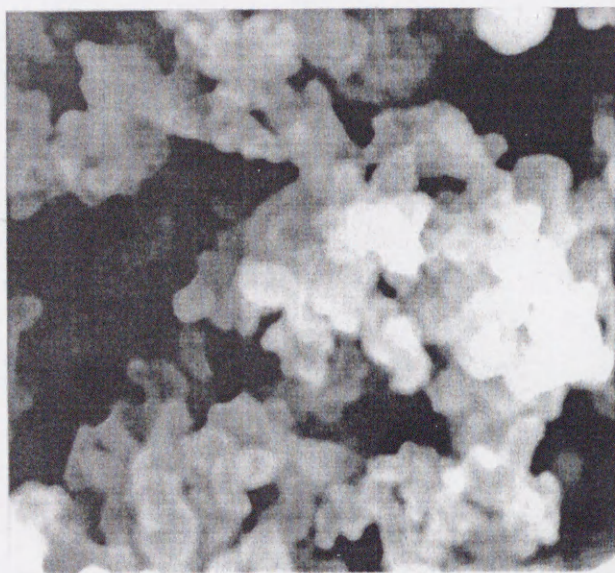
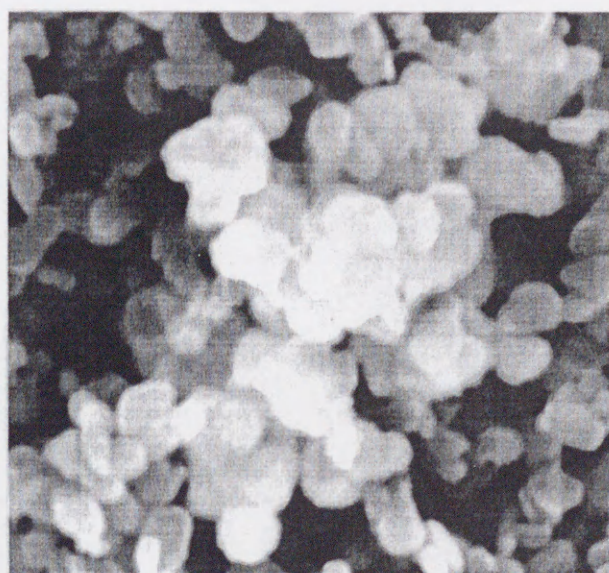


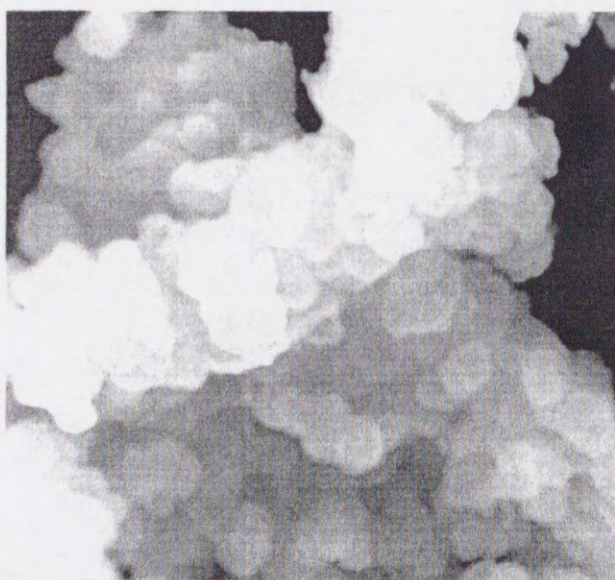
図 2-16 仮焼温度による結晶相変化の尿素濃度依存性



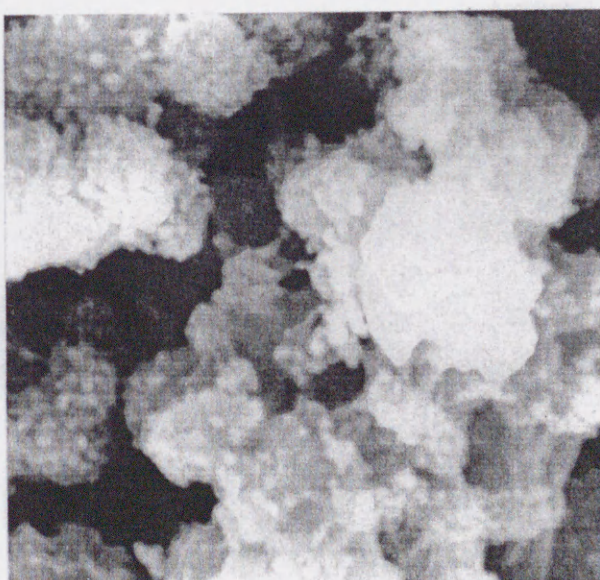
(A)



(B)



(C)



(D)

図 2-17 仮焼粉末の SEM 像 (1200°C × 3hr)

(A) : [Urea] / [M] = 150, (B) : [Urea] / [M] = 105

(C) : [Urea] / [M] = 37.5, (D) : [Urea] / [M] = 6.25

bar : 1 μ m

いて比較的分散性の良い、単一相 Y A G 微粉末が得られている。

2-4 結言

均一沈殿法的一种である尿素法を用いて、イットリウムアルミニウムガーネット前駆体粉末の合成並びにその加熱変化につき検討した。

硫酸イオンを共存させた尿素法により Y A G 前駆体粉末を調製した場合、生成する沈殿物は粒子状となり、乾燥凝集の影響の少ないものとなることが解った。沈殿形成は二段で行われ、初段でアルミニウムの非晶質沈殿が生成し、pH の上昇した後段でイットリウムの非晶質沈殿が生じる。沈殿はアルミニウム沈殿表面をイットリウム沈殿がコーティングした複合粒子として存在する。アルミニウム沈殿の形骸は合成条件によらず球状を呈したが、イットリウム沈殿の形骸は尿素濃度や硫酸濃度により (i) 不定形 (ii) 柱状 (iii) 緻密質被覆と 3 通りに変化した。

前駆体粉末の熱分解挙動は生成した沈殿中の硫酸イオン量により大きく変化した。分散性に優れた単一相 YAG 微粉末は、 $[Urea]/[M] \geq 100$ の条件において生成するイットリウム塩の緻密質被覆沈殿から得られた。

参考文献

- (1) 山路昭彦, 特許 127908 (1975)
- (2) 小田幸男, 渋沢奨, FC REPORT, 4, 17-22 (1986)
- (3) 堀切尚三, FC REPORT, 3, 9-17 (1985)
- (4) J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, .10, 682, LONGMANS
- (5) W. H. R. Shaw and J. J. Bordeaux, J. Am. Chem. Soc., 77, 4729 (1955)
- (6) B. K. Kim and I. Yasui, Yogyo-Kyokai-Shi, 95 (4), 442 (1987)
- (7) Bar Aiken, Wan Peter Hsu and Egon Matijevic, J. Am. Ceram. Soc., .71 (10), 845 (1988)
- (8) Daniel Sordélet and Mufif Akinc, J. Colloid Interface Sci., 122 (1), 47 (1988)

第 3 章 YAG の焼結

3-1 緒言

YAG は比較的最近注目されるようになってきた材料であること、及び易焼結性の単一相 YAG 粉末の作製が比較的困難であることからその焼結に関する報告はほとんどない。

本章では第 2 章で得られた YAG 微粉末の焼結を行い、その焼結性に及ぼす組成や雰囲気の影響について考察した。

3-2 実験方法

3-2-1 原料

原料粉末には第 2 章の結果に基づいて得られた YAG 微粉末を用いた。原料粉末の粒子径による焼結性の比較には表 3-1 に示す通り、YAG 前駆体合成時に尿素濃度を変えることによって調節した 3 種のものを用いた。

いずれの原料粉末にも図 2-17 に示すとおり、粒子の連結が認められたため、エタノールを媒液として樹脂ボール及びポットを用いたボールミル粉碎を 24 時間行った。ボールミル粉碎後、ボール及びポットの摩耗によって混入した樹脂を除く目的で、600°C 24 時間さらに 800°C 24

時間空气中で熱処理した後、アルミナ乳鉢で軽く粉碎して焼結用原料とした。。

表 3-1 試料に用いた YAG 粉末の作製条件と
その粒子径

| | 作製条件 | | 平均粒子径* |
|---------|------------|------------------------|------------|
| | [Urea]/[M] | [SO ₄]/[M] | (μ m) |
| 試料(I) | 150 | 0.626 | 0.21 |
| 試料(II) | 100 | 0.626 | 0.28 |
| 試料(III) | 60 | 0.626 | 0.39 |

* SEM 写真より 200 個の平均値として測定

3-2-2 実験

YAG 焼結体の作製について図 3-1 に実験のフローシートを示す。

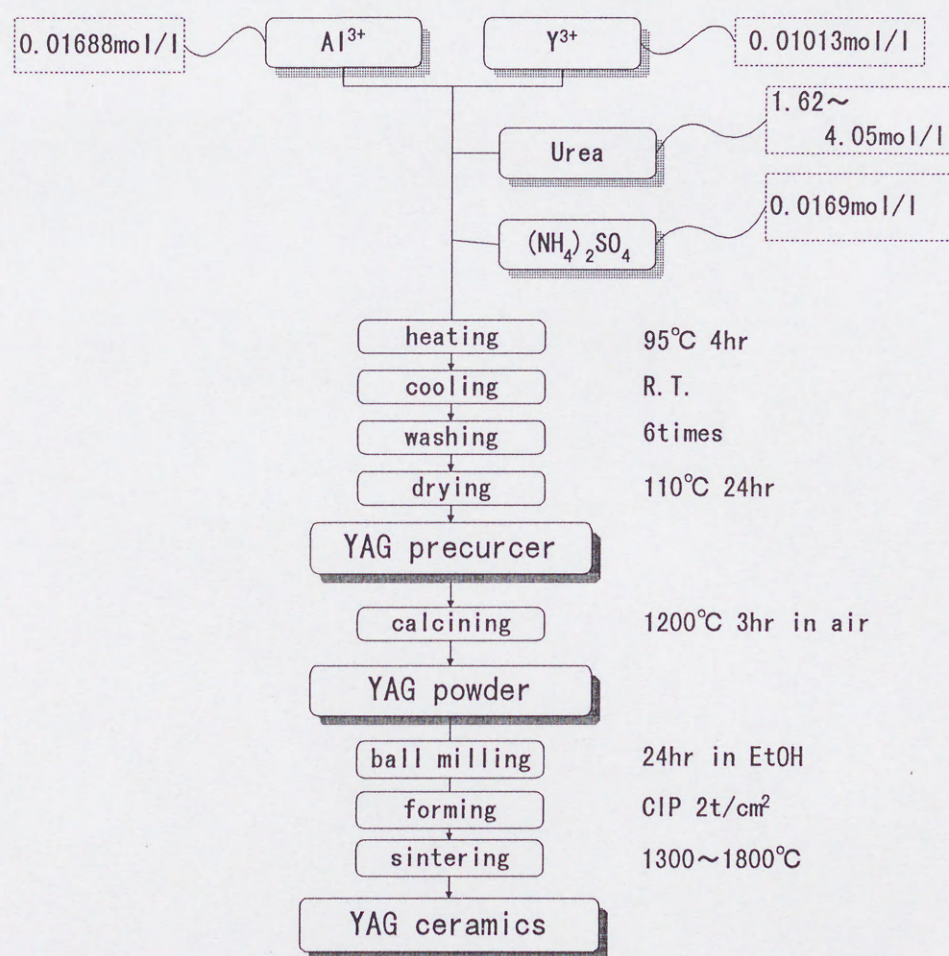


図3-1 YAG焼結体作製のフローシート

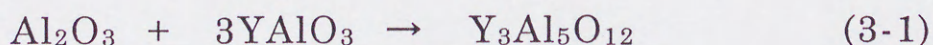
焼結は、真空中($1.38 \times 10^{-3}\text{Pa}$)並びに常圧下の空気中において 1300°C~1800°Cで行った。固溶限の決定は常

法に従い X 線回折より精密格子定数を Si を標準にして求めた。焼結密度はトルエン置換法並びにアルキメデス法によって測定した。異相の確認は光学顕微鏡並びに SEM によって行った。

3-3 結果及び考察

3-3-1 YAG の焼結

図 3-2 に第 2 章の結果に基づいて得られた YAG 原料粉末の焼結収縮曲線を示す。同時にアルミナとイットリアとの混合粉末の収縮曲線も示した。原料作製条件によりその焼結性が大きく変わることが解る。 $[Urea]/[M]=6.25$ では、酸化物粉末同志の直接焼結同様、 1400°C 付近において膨張が認められる。これは、この温度域において X 線回折ピークに YAP が認められなくなることより、未反応の Al_2O_3 と YAP($5.03\text{g}/\text{cm}^2$) とが反応してより低密度の YAG($4.55\text{g}/\text{cm}^2$) が生成する為と考えられる。



この事は複合酸化物の作製において常に湿式法が構成成分の混合に有効であるわけではないことを示唆している。

表 3-1 に示した 3 種の試料を大気中 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1700^{\circ}\text{C}$ にて、また真空中 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$ にて 100°C おきに各温度

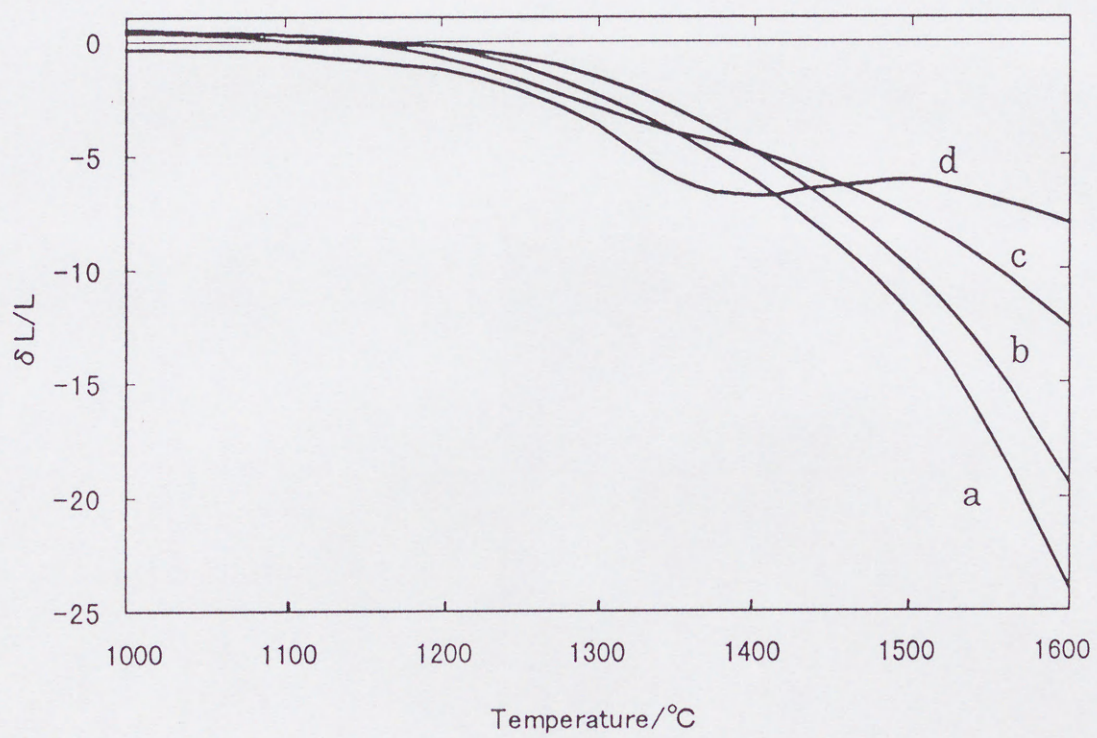


図 3-2 原料作製条件の違いによる焼結挙動の変化
a: [Urea]/[M]=150, b: [Urea]/[M]=37.5, c: [Urea]/[M]=6.24, d: oxide mixture

で 3 時間焼結した。密度変化を図 3-3 及び 3-4 に示す。これらの結果より、粒子径の小さな原料粉末では焼結雰囲気に関わらず 1500°C の焼結でほぼ真密度 (4.55g/cm^3) に近い焼結体を得られることが解る。粒子径が大きくなるにつれて真密度に達する温度は高くなるが、その影響は大気中焼成の場合に著しい。一般に、大気中における焼結では焼結体中を拡散する速度の遅い窒素が気孔中に残留し、これによって緻密化が妨げられる⁽¹⁾と考えられているが、その差は原料粉末の粒子径に大きく依存していることから別の機構が作用しているものと考えられる。

3-3-2 大気中焼結

図 3-5 に組成による焼結密度の変化を示した。原料粉末は試料(I)と同様にして作製した。YAG の正規組成においてのみ真密度に近い焼結体を得られ、アルミナ及びイットリア何れの側にも 0.1% の誤差も許容されない。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の相状態図⁽²⁾によると YAG には固溶域の存在は記されていない。X 線回折パターン中には全ての試料で異相ピークは見出されなかったものの、格子定数は予想されるほど変化していなかった。このことから、固溶範囲を超えて組成を変化させており、過剰に添加されたアルミナ及びイットリアは異相として粒界に偏析し、この不純物によって粒界の移動が阻まれ緻密化が阻害されたと推察される。YAG の緻密化は組成に大きく影響さ

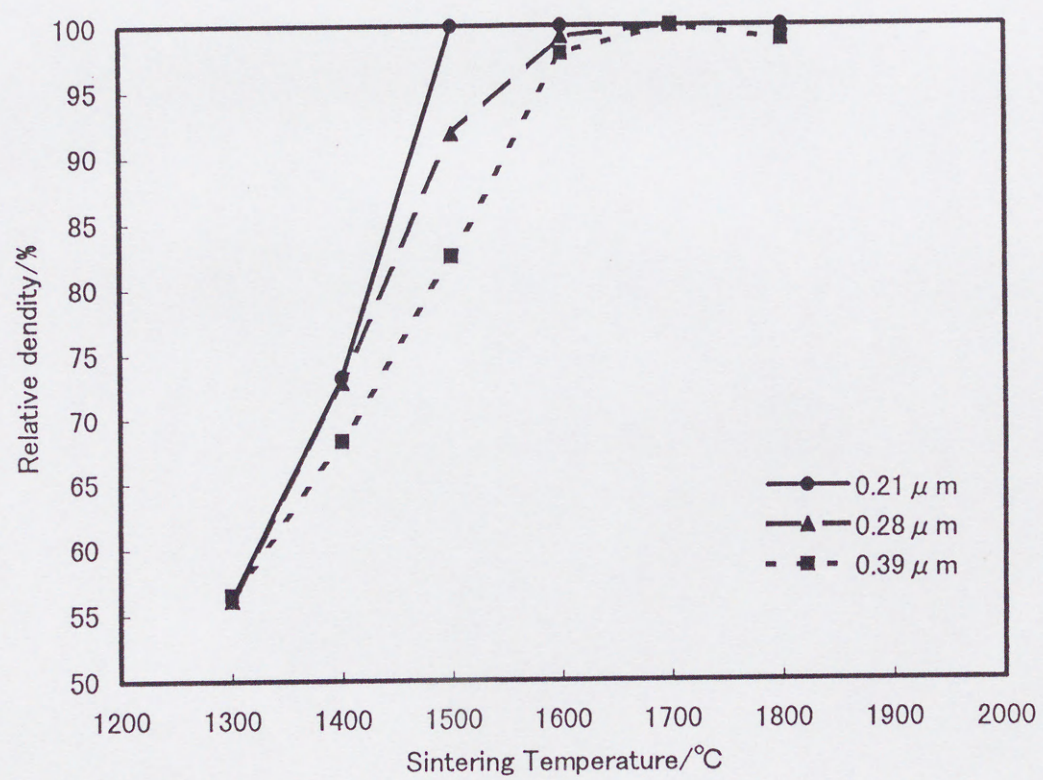


図 3-3 粒子径による焼結密度変化 (真空焼結: $1.38 \times 10^{-3} \text{Pa}$)

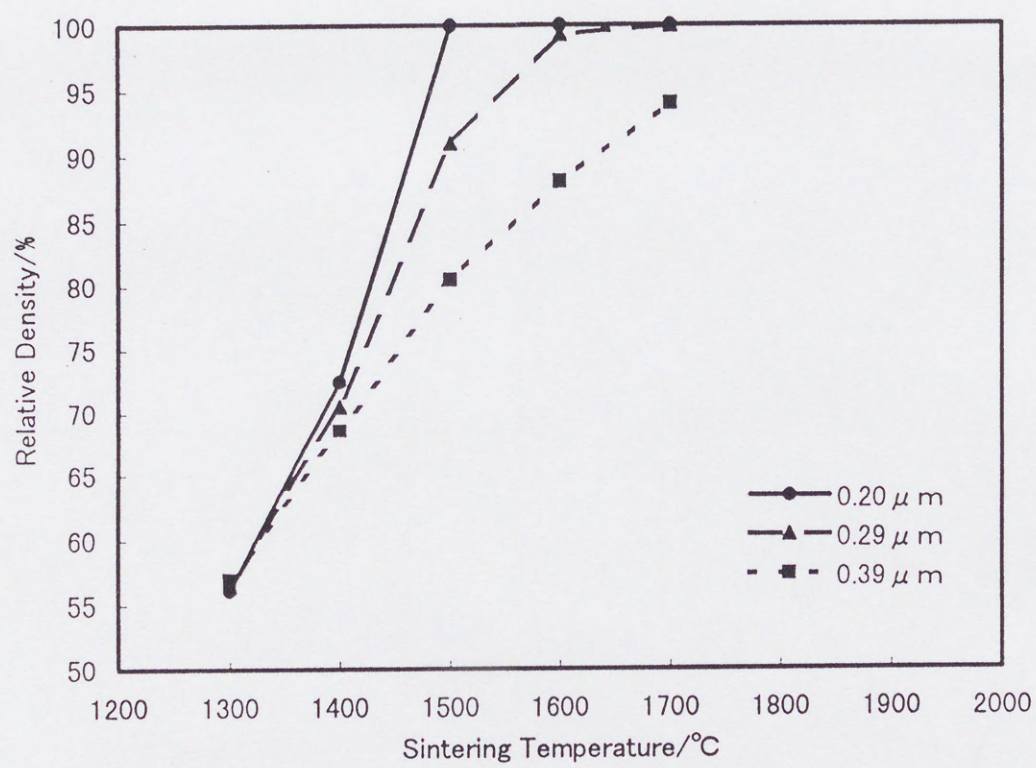


図 3-4 粒子径による焼結密度変化（大気中焼結）

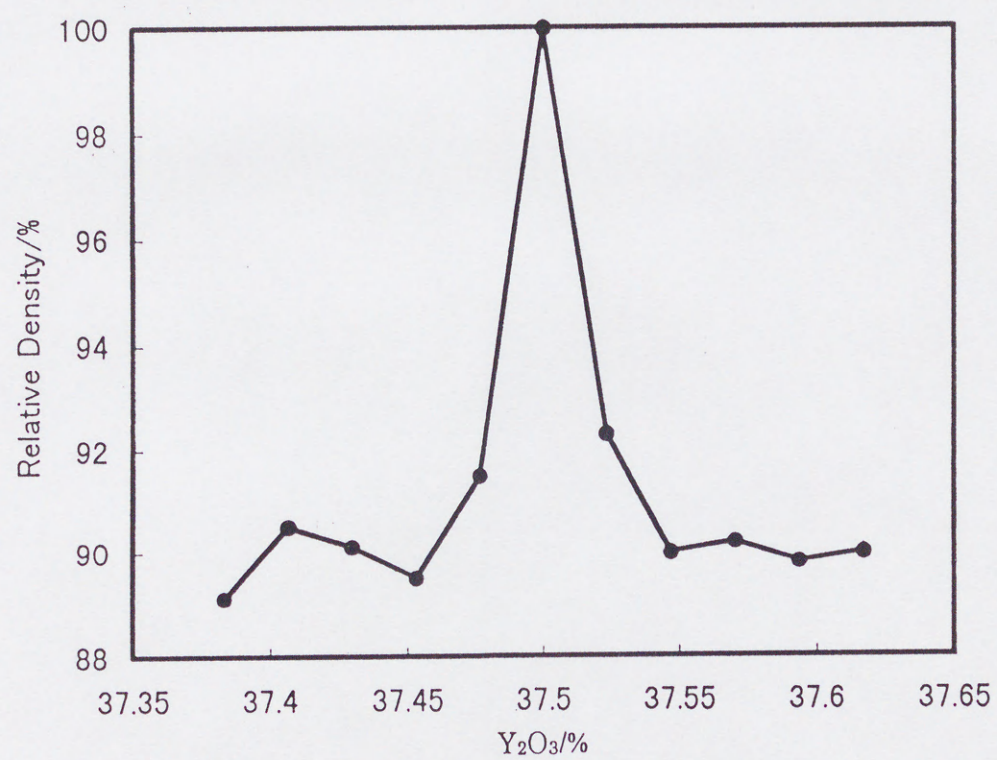


図 3-5 組成による焼結密度変化 (1500℃×3hr,大気中)

れることが明らかとなった。この事から組成の均一性も YAG の緻密化において重要な因子となることは容易に予測される。図 3-6 は表 3-1 の 3 種の原料粉末を種々の温度で仮焼した後、1N 塩酸で洗浄した場合のイットリアの溶解量を見たものである。原料粒子径が大きくなるに連れてイットリアの溶解量は増加しており、試料(Ⅲ)では 1400°Cでの仮焼においても若干の溶解が起こっている。YAG、YAP、YAM および Al_2O_3 はこの濃度の塩酸には溶解しないことから、X 線回折ピークには存在が認められないものの、未反応のイットリアが存在していることを示している。従って図 3-3 及び図 3-4 に示した原料粒子径による焼結性の違いには、原料粉末の焼結活性の違い以外に異相による焼結阻害効果も含まれていると考えられる。

3-3-3 真空焼結

大気中における焼結に比較して真空中における焼結ではこの組成の不均一性に基づく焼結阻害効果は小さくなっている。図 3-7 は図 3-5 と同様の試料を真空中にて焼結した結果を示した。真空中においては明らかに焼結密度が高くなっている。特に YAG の正規組成近傍において顕著である。水素や真空等の低酸素分圧雰囲気下での酸化物の焼結においては、酸素の空孔子点(酸素欠陥)が生成し、空孔の拡散速度を増大させる作用がある⁽³⁾こと

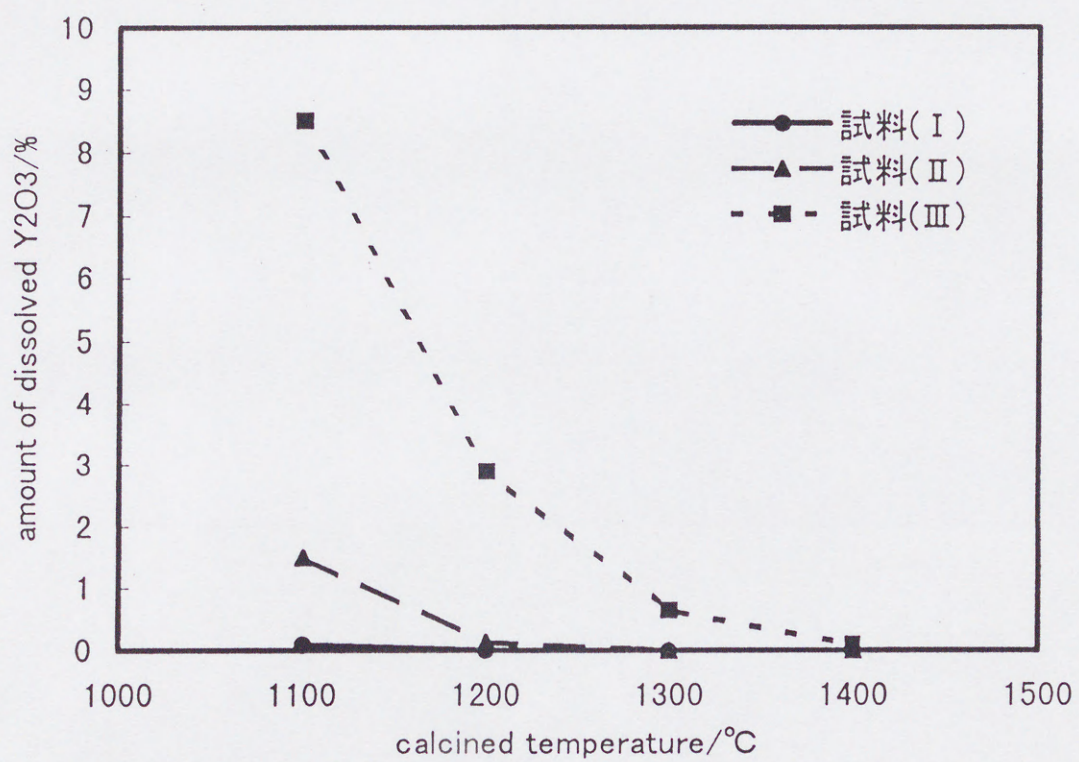


図 3-6 仮焼温度による原料粉末からのイットリウム の溶出量変化

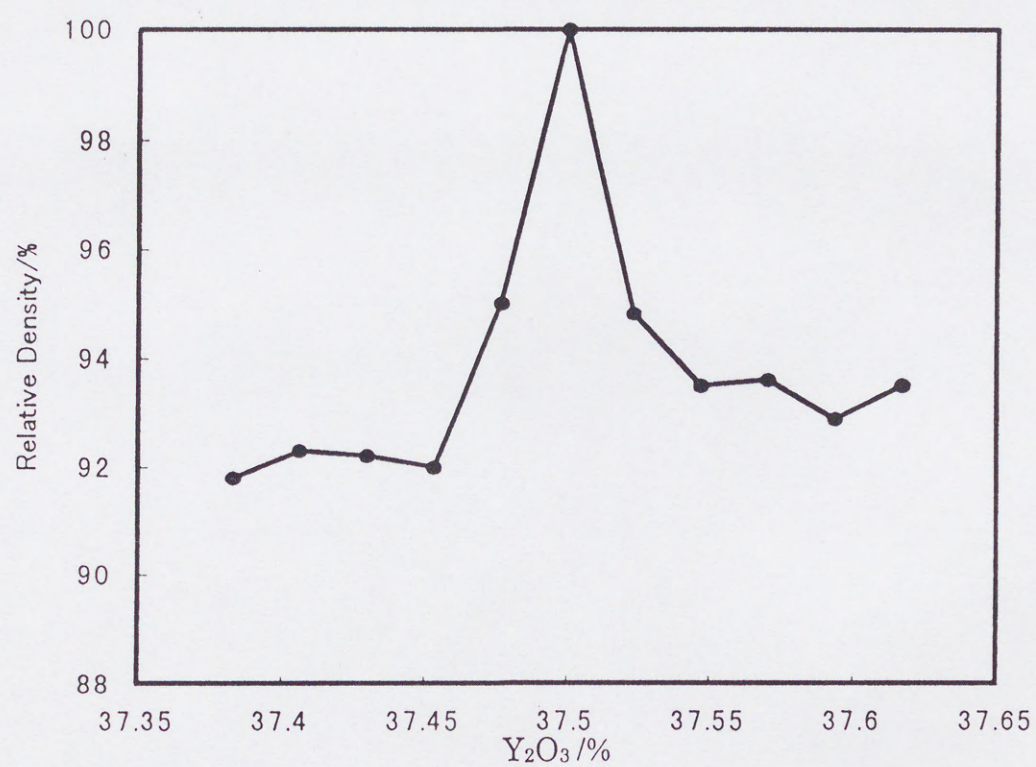
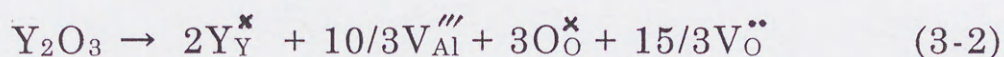


図 3-7 組成による焼結密度変化 ($1500^\circ C \times 3hr$, 真空中)

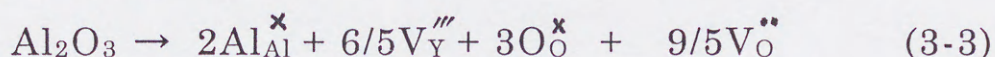
はよく知られている。しかしこの作用のみでは焼結密度の向上に組成依存性があることは説明できない。

酸化イットリウム及び酸化アルミニウムの YAG への固溶はそれぞれ次のように表される⁽⁴⁾。

<イットリアの固溶>



<アルミナの固溶>



何れの場合においても酸素欠陥が増加する。従って低酸素分圧下において焼結することにより酸素欠陥が生成しやすくなり、これによって酸化イットリウム及び酸化アルミニウムの固溶が可能となったと考えることは不可能ではない。他の希土類ガーネットでは固溶について幾つかの報告がなされている。すなわち、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) では Gd の固溶により格子定数が大きくなり⁽⁵⁾、また、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) では Fe の固溶により格子定数が小さくなる⁽⁶⁾ことが認められている。

図 3-5 に用いたものと同様の試料を 1700°C 真空雰囲気にて 20 時間焼結した後の格子定数を図 3-8 に示す。真空焼結した後の試料を大気中にて 1400°C 10 時間焼鈍した後の結果も同時に示した。これより、真空中ではアルミニウム及びイットリウム何れの側にも約 0.3% の固溶が

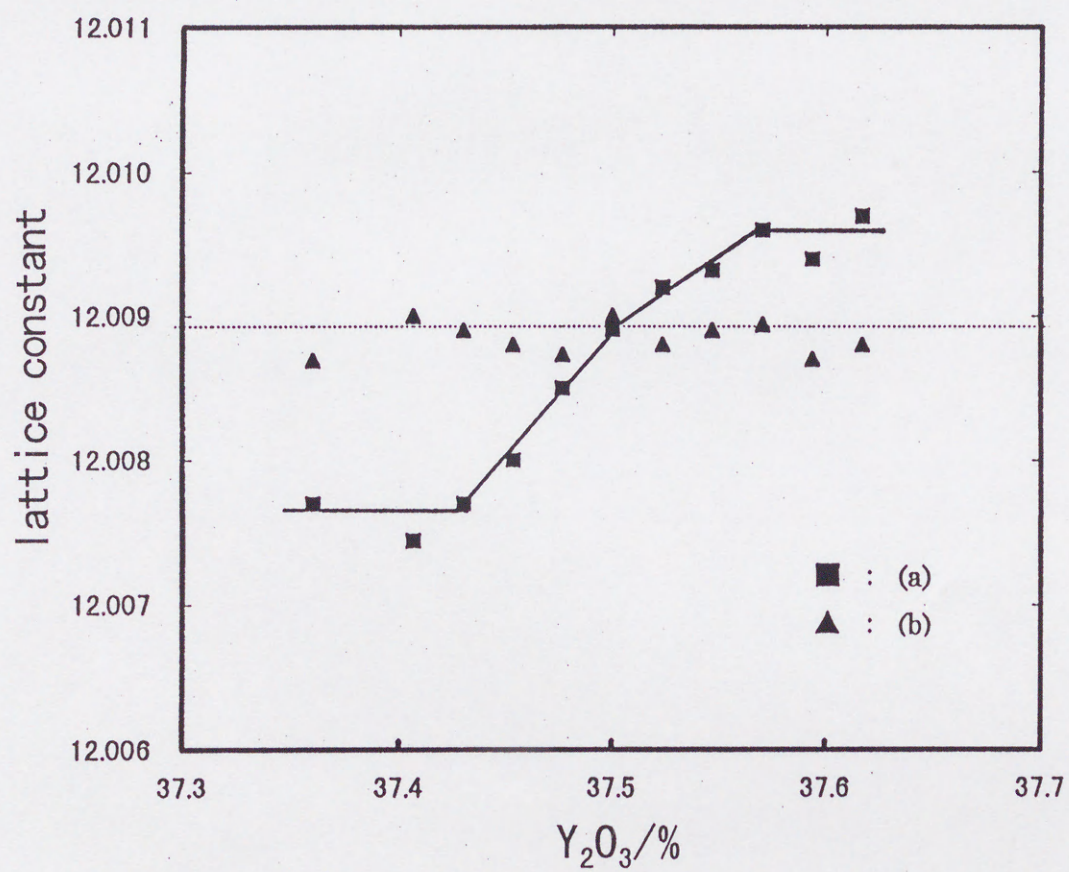


図 3-8 組成による格子定数の変化

- (a) 1700℃×20hr 真空(1.38×10^{-3} Pa)焼結
 (b) (a)試料を 1300℃×10hr 大気中焼鈍

生じていることが解る。これに対して大気中焼鈍したものでは格子定数に変化は無くなっており、固溶が生じなくなったことが解る。図 3-9 は大気中焼鈍前後での 0.3%Y₂O₃ 過剰の焼結体の粒界写真であるが、大気中焼鈍により異相が生じていることが解る。

透光性セラミックスにおいて異相は光の散乱中心となり好ましくない⁽⁷⁾。図 3-10 には焼鈍前後における焼結体の外観写真を示した。焼鈍により明らかに透光性を損なっている。図 3-11 は焼鈍温度及び時間を変化させた場合の光の直線透過率変化を示した。1100℃においても既に失透現象は生じていることが解る。焼鈍により生成した異相は微少なため同定は不可能であった。相状態図よりアルミニウム過剰側ではアルミナが、イットリウム過剰側では YAP ないし YAM の生成が考えられる。表 3-2 に YAG, Al₂O₃, YAP 及び YAM の屈折率^{(8)~(11)}を示す。Al₂O₃ 及び YAP の屈折率は YAG のそれと大きく異なっているのに対して、YAM では大きな違いはない。

表 3-2 Y₂O₃-Al₂O₃ 系化合物の屈折率

| 物質 | 屈折率 | |
|--------------------------------|-------|-------|
| YAG | 1.835 | |
| Al ₂ O ₃ | 1.769 | 1.760 |
| YAP | 1.906 | 1.890 |
| YAM | 1.880 | 1.860 |

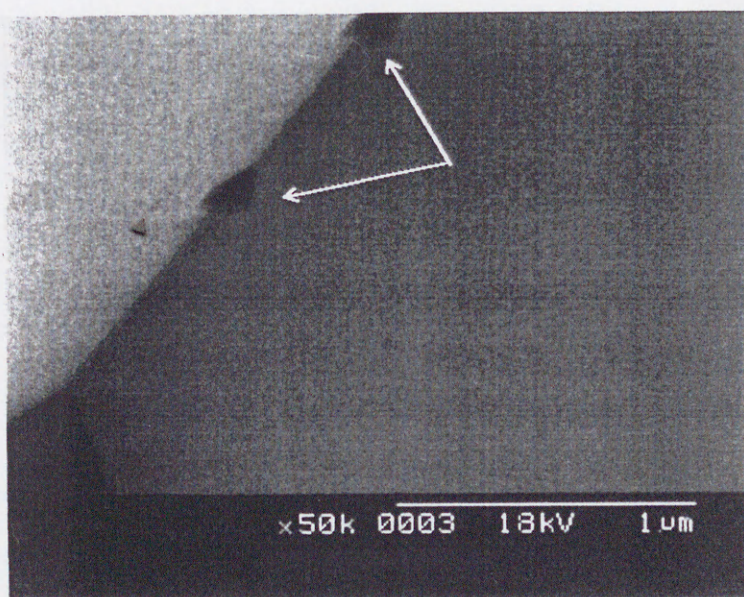


図 3-9 大気中焼鈍によって析出した粒界異相

1700°C×20hr 真空(1.38×10^{-3} Pa)焼結後、
1400°C×10hr 大気中にて焼鈍した
図中矢印部分に異相が析出している

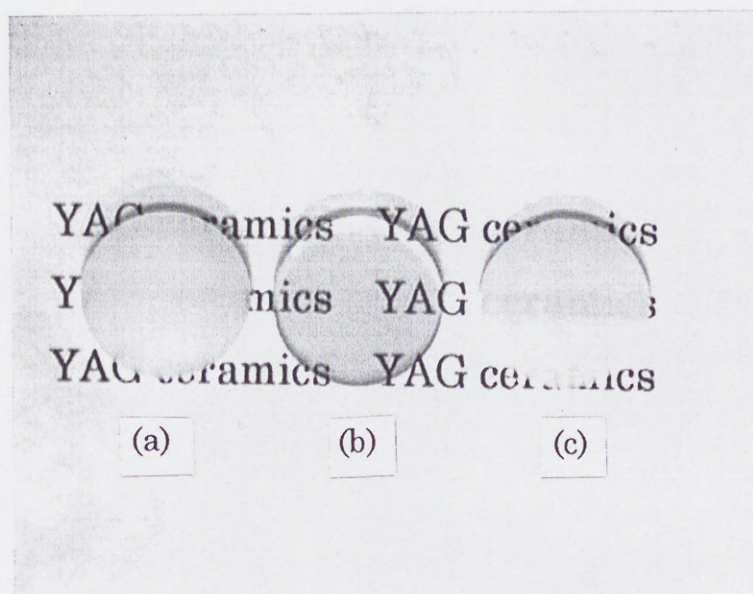


図 3-10 大気中焼鈍による焼結体の外観変化
 1700℃×20hr 真空(1.38×10^{-3} Pa)焼結後試料を 1400℃×10hr
 大気中にて焼鈍
 (a):0.3%Al-rich, (b):ストイキオメトリー, (c):0.3%Y-rich

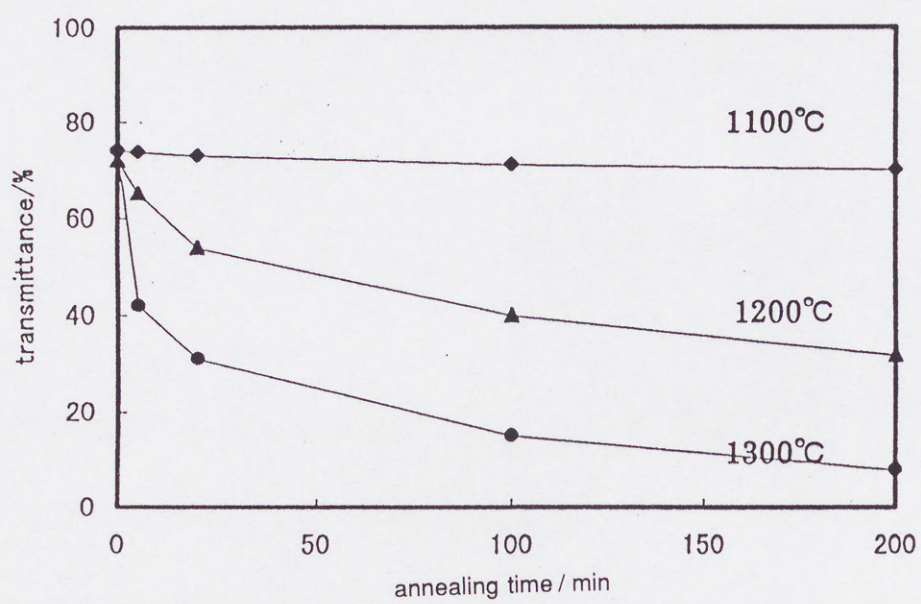


図 3-11 焼鈍による光直線透過率の変化

図 3-10 においてアルミナ側とイットリア側とにおいて失透の程度に大きな差はない。従って、イットリア過剰試料での析出物は YAP と考えられる。図 3-12 には表 3-1 に示した、正規組成にて作製した、3 種の原料粉末を 1700°C で焼結した後 1400°C で焼鈍した場合の光透過率の変化を調べた結果を示した。試料(I)及び試料(II)では全く変化が生じないのに対して試料(III)では明らかに失透現象が起こっている。先に記したとおり、試料(III)の粉末には大きな組成変動があり焼結によってもこの変動が解消されず局部的にアルミナ及びイットリアの固溶が起こっていると考えられる。

図 3-3 から明らかなように、0.39 μ m の原料粉末では 1700°C において一旦真密度近くまで焼結するのに対して、1800°C では逆に密度が低下している。両試料の熱エッチング面の SEM 像を図 3-13 に示す。1700°C の試料は正常な組織からなっているのに対して、1800°C では異常粒子成長が起こっている。この異常粒子成長が生じたことにより、気孔の排出が阻害され結果として焼結密度が低下したと考えられる。図 3-14 は 1730°C で焼結した場合の YAG 組成近傍での組織変化を概略的に表したものである。アルミニウム過剰側では異常粒子成長が起こるのに対して、イットリウム過剰側では正常組織となっていることが分かる。相状態図によると YAG のアルミニウム過剰側には 1760°C に共晶点が存在する。一般に物質をその融点近傍まで加熱した場合、物質移動は極端に早

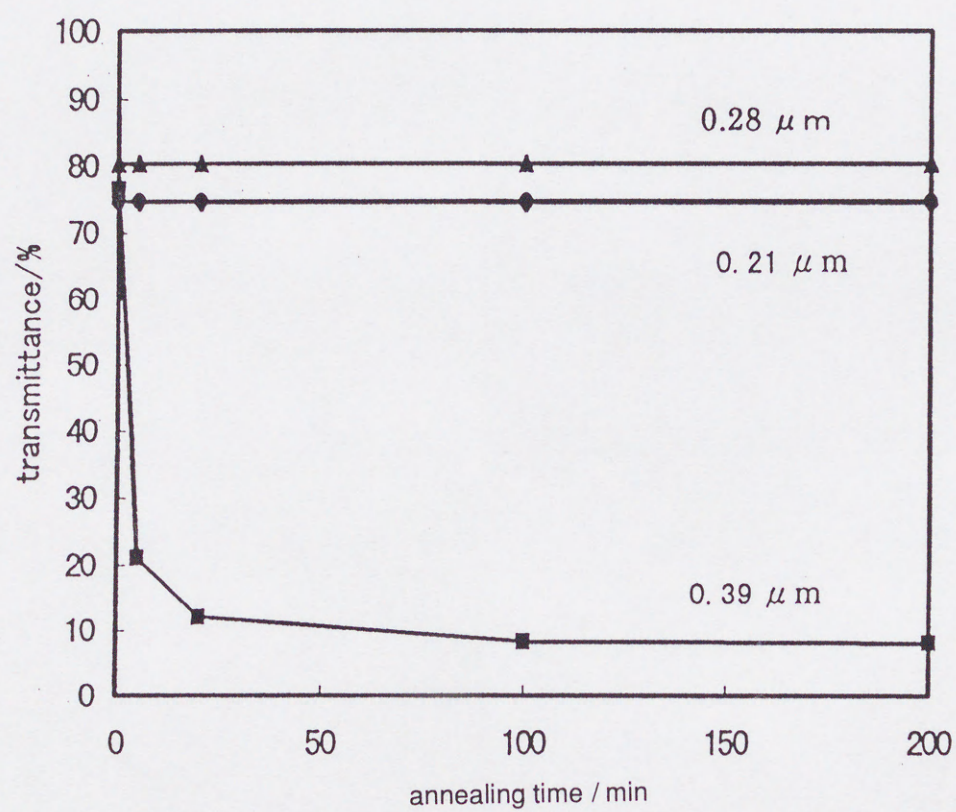
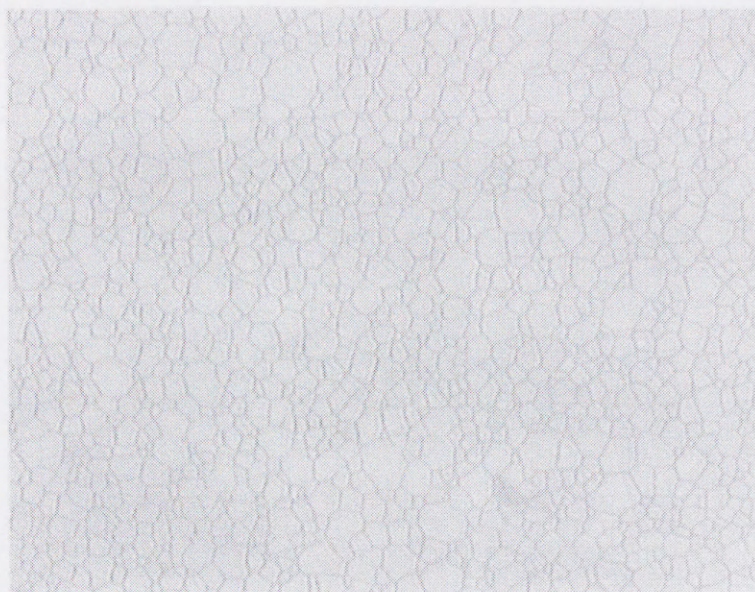


図 3-12 粒子径の異なる原料粉末から得られる焼結体の 1400°C大気中焼鈍による光直線透過率の変化

(a)



(b)

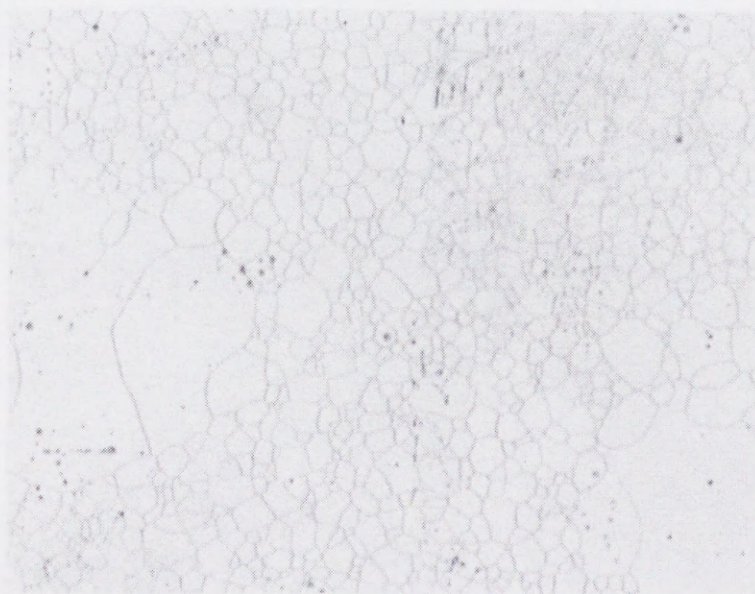


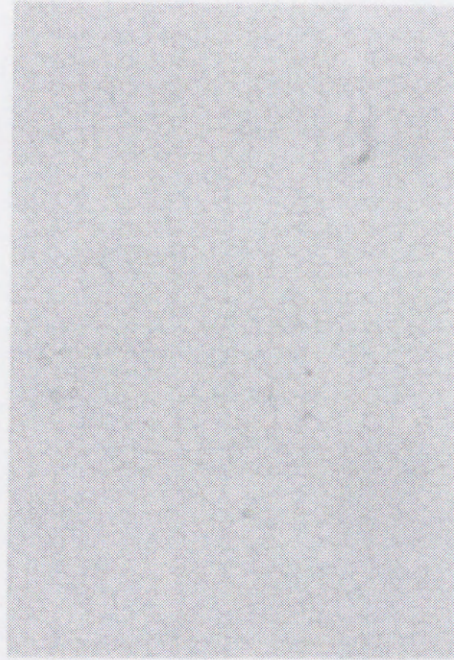
図 3-13 不均一組成原料による焼結体の微構造
(a) : 1700°C, (b) : 1800°C

異常粒成長



Al_2O_3

正常粒成長



$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Y_2O_3

図 3-14 組成による焼結体の微構造変化の概略図
1730°C~1800°C

くなる⁽¹²⁾ことが知られている。従ってアルミニウム過剰試料においてはこの共晶点近くまで加熱されたことにより局部的に極端に早い物質移動が起こり異常粒子成長が生じたと考えられる。試料(Ⅲ)にはかなりの組成の不均一性がある。したがって、試料(Ⅲ)の1800°C焼結体に認められた異常粒子成長は組成の不均一性に基づくアルミニウム過剰部分の物質移動が極端に加速されたために起こったものと推察される。

3-4 結言

Y A Gの焼結において雰囲気並びに組成の効果について検討し、高密度焼結体を得る条件を確立した。ここでの結論を以下に列挙する。

- (1) Y A Gの焼結性はカチオン比に大きく影響される。
- (2) Y A Gへのカチオンの固溶は酸素分圧に依存する。
- (3) Y A Gのアルミナ過剰領域では1700°C以上において異常粒子成長を生じる
- (4) 透光性Y A G焼結体の失透は固溶したカチオンの析出による

参考文献

- (1) 戸田暁三, 石田宏司, "光学セラミックスと光ファイバー", 技報堂出版, pp. 48 (1983)
- (2) M. Mizuno, T. Noguchi, Dept. Govt. Ind. Des. Inst. Nagoya, 16, 171 (1967)
- (3) 浜野健也, "ファインセラミックスハンドブック", 朝倉書店 pp. 139 (1984)
- (4) I. Sakaguchi, H. Haneda, J. Tanaka, T. Yanagitani, J. Am. Ceram. Soc., 79 [6], 1627 (1996)
- (5) H. Makino, S. Nakamura, K. Matsumi, Jap. J. Appl. Phys. 15 (3) 415 (1976)
- (6) A. E. Paladino, E. A. Maguire, J. Am. Ceram. Soc., 53, (2) 98 (1970)
- (7) 戸田暁三, 石田宏司, "光学セラミックスと光ファイバー", 技報堂出版, pp. 26 (1983)
- (8) W. L. Bond, J. Appl. Phys., 36, 1674 (1965)
- (9) Saphikon 社カタログ
- (10) "蛍光体ハンドブック", 蛍光体同学会編, オーム社 (1987)
- (11) Бондарь И. А., Королева Л. Н., Безрук Е. Т., НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 20 [2], 257 (1984)
- (12) S. Abell, I. R. Harris and B. Vockayne, J. Mater. Sci., 7, 1088 (1972)

第4章 シリカの添加効果

4-1 緒言

セラミックスの製造においては原料粉末の充填状態が焼結体の特性に大きく影響を及ぼすために、原料粉末の性質や製品の目的に応じて種々の成形法が試みられている。代表的な成形法としては一軸加圧成形法、泥漿鑄込み成形法、静水圧成形法、ドクターブレード成形法、押出し成形法、射出成形法などがある。高密度焼結体を得るには、均質な易焼結性の原料粉末を用いるべきであることは言うまでもないが、成形体密度の均一性も大きな因子となる。これに加えて、量産性という実用的な観点から透光性セラミックスの成形法としては押出し成形法や射出成形法が用いられている。

透光性セラミックスでは焼結体中の異物は光散乱中心となる。セラミックス製品中に含まれる異物は製造プロセスに用いられる装置からの汚染に主な原因があり、機械成形では混練ニーダーあるいは成形機の摩耗により混入する金属やその酸化物が主であると言われている⁽¹⁾。また、経験的に、混練ニーダーや押出成形機の金属とコンパウンドが直接接触する部分、ブレード、ジャケット、シリンダー及びスクリーなどの摩耗によるセラミック成形体中への

異物の混入が知られている。

異物の混入を防ぐために混練方法や成形方法の改良⁽¹⁾⁽²⁾、可塑性付与剤である有機添加剤の検討⁽³⁾などが多くなされているが、機器の摩耗は微粉原料を用いた場合特に顕著である。これは粉体中の接触面積の増大による粒子間摩擦の増大に伴い、押出圧力や射出圧力が高くなることによる。従って実用的な観点からは比較的大きな粒子径の原料粉末を用い得るか否かは重要な因子となる。

粒子径の増大に伴い焼結の駆動力となる粉体の比表面積(表面エネルギー)の低下は避けられない。このような焼結活性の低い原料粉末を用いて高密度焼結体を得る上において、焼結助剤である微量の添加剤の利用は非常に有効である。実際これまでに開発された透光性セラミックスでは、そのほとんどにおいて微量の添加剤が用いられている⁽⁴⁾。

YAGの焼結助剤としては第1章に示した通り、多くのものが提案されている。なかでもシリカの効果は顕著であり、シリカが液相を生成し焼結を促進する、付活剤としてのNdの添加においてYAG結晶格子中でのサイズバランスを図る⁽⁵⁾等の幾つかの報告がなされている。しかしながらシリカの固溶量や焼結体中での挙動など不明な点が多い。

本章では、尿素法によって作製したYAG原料粉末を用いてシリカの固溶について検討するとともに、

原料粉末の粒子径と焼結体の光透過性との関係について調べた。

4-2 実験方法

4-2-1 原料

原料粉末には第2章の結果に基づいて得られた易焼結性のYAG微粉末を用いた。粉末の粒子径は第3章同様YAG前駆体合成時に尿素濃度を変えることによって調節した3種のものを用いた。シリカ1500ppm添加時の粒子径を表4-1に示すが表3-1のものとほとんど変化はない。シリカの添加は前駆体粉末合成時にコロイダルシリカの添加により行った。固容量の測定には試料(I)を用い、添加量はYAGに対して500, 1000, 1500及び2000ppmとした。なお、YAGの系においてシリカの固溶はアルミニウムサイトに起こることが知られている。これよりシリカの添加量に合わせてアルミニウム量を増減した。さらにYAG組成近傍におけるシリカの挙動の観察はアルミニウム側において0.5%Al-rich、イットリウム側において2.0%Y-richとし、全て前駆体粉末合成時に金属塩溶液の分取量を変えることによって行った。なお、ここでの原料粉末の作製は試料(Ⅲ)の方法によるものを用いた。

いずれの原料粉末も第3章同様、ボールミル処理並びに熱処理を行った。

表 4-1 シリカ 1500ppm 添加時の試料に用いた
YAG 粉末の作製条件とその粒子径

| | 作製条件 | | 平均粒子径* |
|---------|------------|------------------------|------------|
| | [Urea]/[M] | [SO ₄]/[M] | (μ m) |
| 試料(I) | 150 | 0.626 | 0.20 |
| 試料(II) | 100 | 0.626 | 0.29 |
| 試料(III) | 60 | 0.626 | 0.39 |

* SEM 写真より 200 個の平均値として測定

4-2-2 実験

焼結は、真空中(1.38×10^{-3} Pa)並びに常圧下の大気中において 1300°C ~ 1800°C で行った。シリカの固溶量測定用の試料は 1600°C、1700°C 及び 1800°C にて 20 時間焼結した後、炉の電源を OFF することにより急冷して作製した。1000°C までの冷却に約 5 分を要するため、若干の誤差が生じる。高温での YAG の安定性を評価する目的で 1800°C にて焼結し

た試料では冷却速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ としたのも作製した。固溶限の決定は常法に従い X 線回折より精密格子定数を Si を標準にして求めた。なお、高温においてはシリカの蒸発が懸念されるため試料は同種の原料粉末に埋め込んで焼結した上、試料の表層 1mm は研削除去した。また、試料中のシリカ量は試料を鉄製乳鉢で破碎した後、オートクレーブを用いて (1:1) 硫酸で溶解し ICP で定量し確認した。焼結密度はトルエン置換法並びにアルキメデス法によって測定した。異相の確認は光学顕微鏡及び X 線顕微鏡⁽⁶⁾ により行った。粒界のキャラクタリゼーションは TEM により行った。TEM 観察用の試料は、まず機械研磨により $30\ \mu\text{m}$ の厚さまで試料を磨いた後、4kV アルゴンイオンを用いたイオンミルにより作製した。微構造並びに化学組成は ultrathin-window を備えたエネルギー分散型 X 線検出器を備えた高解像度分析電子顕微鏡 (HR-AEM) 及び SIMS を用いて調べた。SIMS の 1 次イオンには 10kV 加速 $^{133}\text{Cs}^{+}$ イオンを用いた。

4-3 結果及び考察

4-3-1 シリカ添加 YAG の焼結

表 4-1 に示した 3 種の試料を大気中 $1300^{\circ}\text{C} \sim$

1700°Cにて、また真空中 1300°C～1800°Cにて 100°Cおきに各温度で 3 時間焼結した。密度変化を図 4-1 及び 4-2 に示す。

図 3-3 及び図 3-4 との比較より、焼結助剤としてのシリカの添加効果としては焼結密度の向上が上げられる。特にこの効果は 1400°C 以上において顕著となっており、シリカは焼結の中期から後期にかけて作用することが解る。さらに、シリカ添加の有無による焼結挙動の違いは高温焼結時に認められる。第 3 章で述べたとおり、 $0.39\ \mu\text{m}$ の原料粉末ではシリカ無添加の場合 1700°C において一旦真密度近くまで焼結するのに対して 1800°C では異常粒子成長により密度が低下する。図 4-1 に示すシリカ添加試料ではこのような異常粒子成長は認められない。図 4-3 及び図 4-4 にはそれぞれシリカ無添加及び添加時の粒界の TEM 像を示した。シリカ無添加のものでは粒界層は 1 格子(1.2nm)分も認められないのに対して、添加試料では明らかに粒界層の存在が認められる。図 4-5 は $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の相状態図であるが 1400°C 以上において液相の生成が可能であることが解る。シリカ添加試料ではこの液相の生成により組成の不均一性が緩和されるとともに、アルミニウムイオン過剰部分での早い物質移動が抑制された結果として正常な焼結が進んだと考えられる。

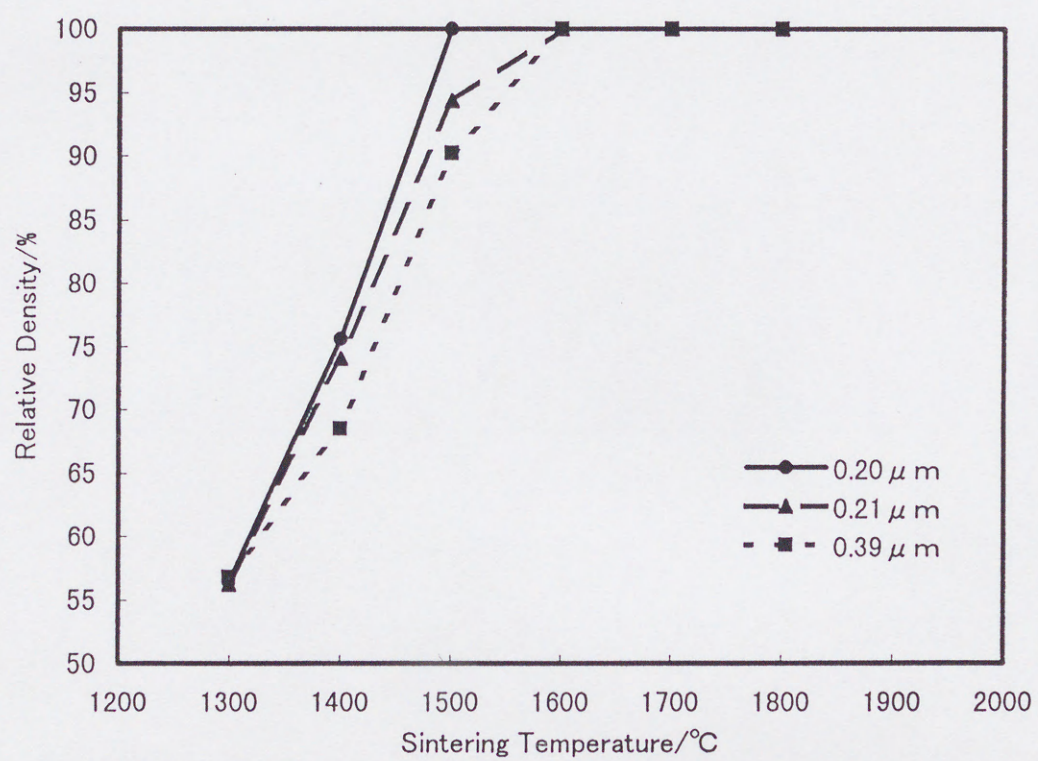


図 4-1 シリカ添加時の粒子径による焼結密度変化 (真空焼結: $1.38 \times 10^{-3} \text{Pa}$)

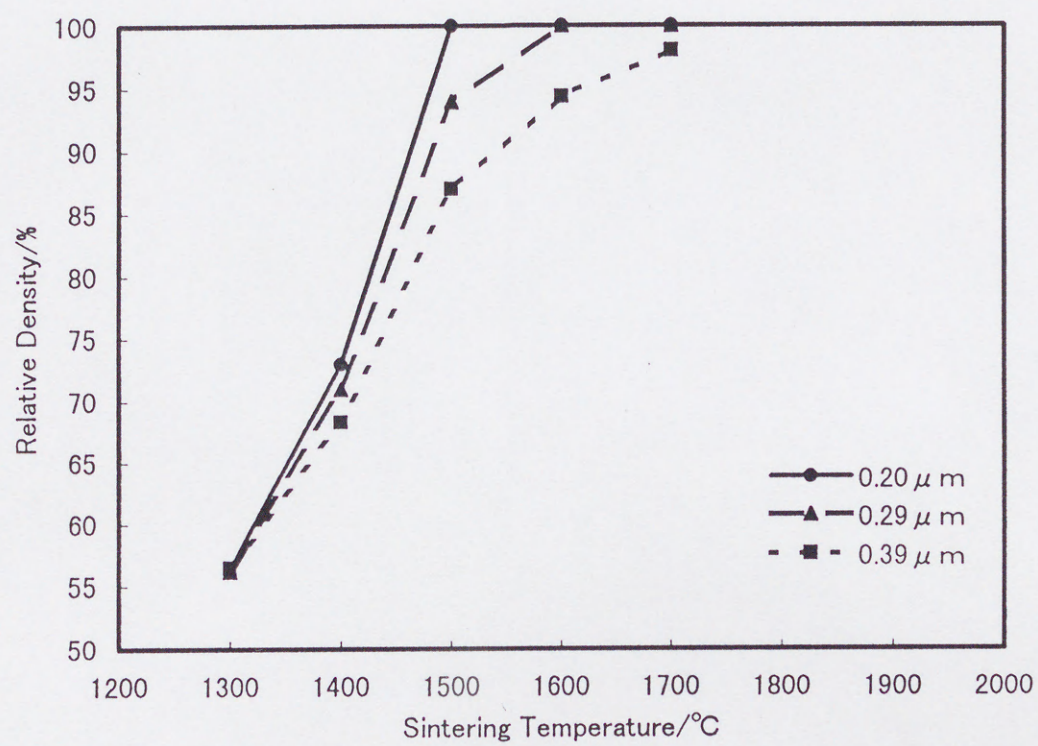


図 4-2 シリカ添加時の粒子径による焼結密度変化（大気中焼結）

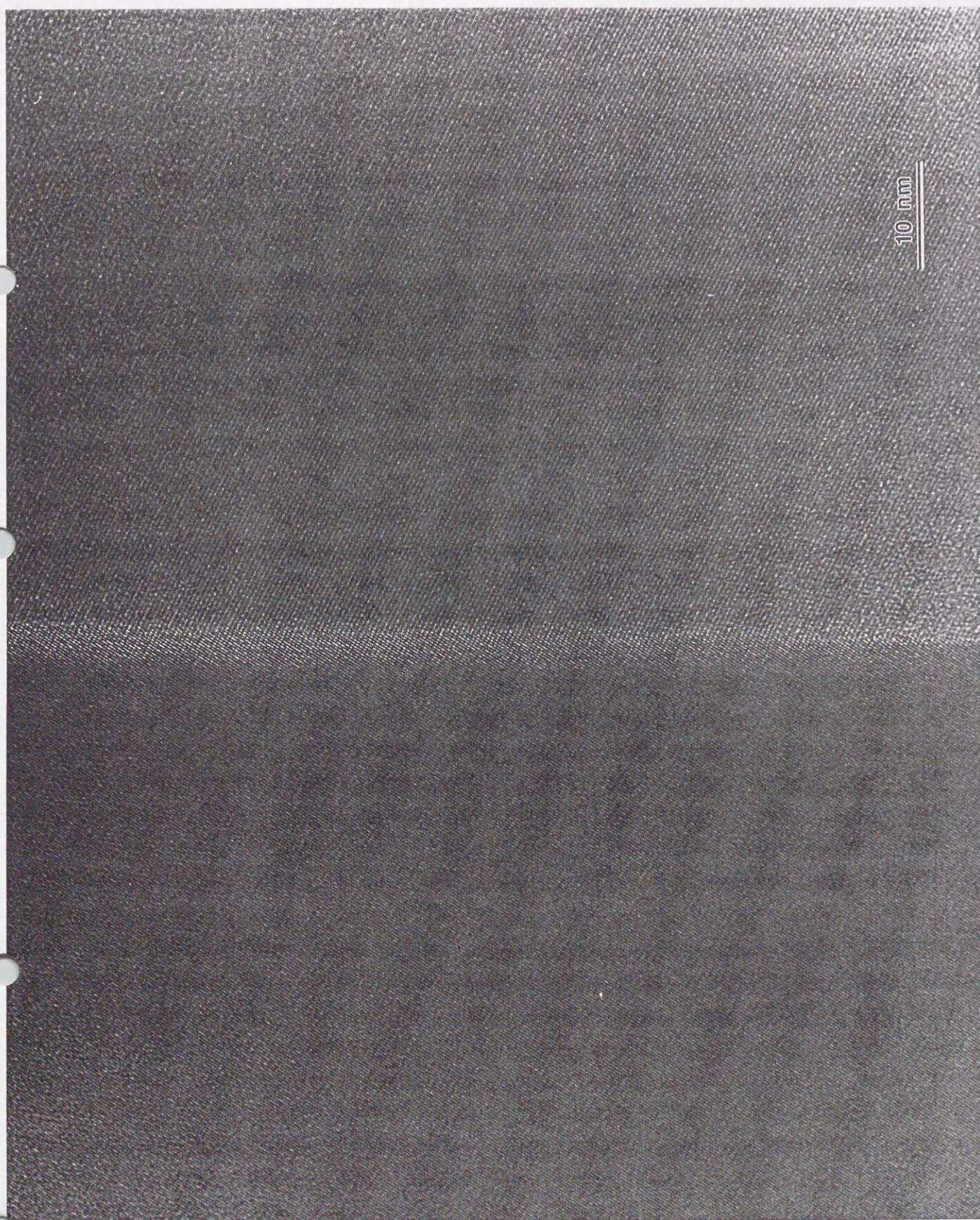


図 4-3 シリカ無添加 YAG の粒界の TEM 像

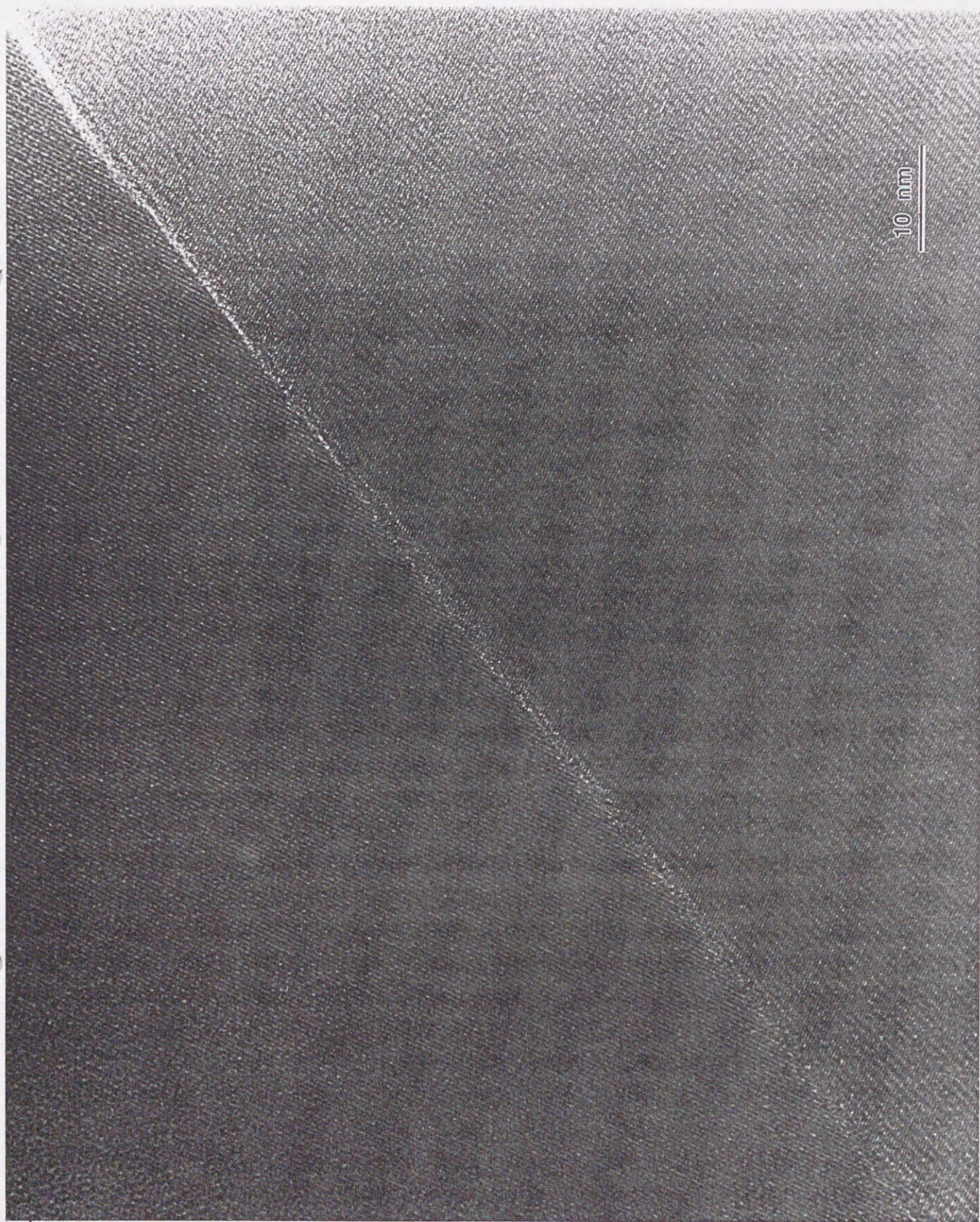


図 4-4 1500ppm シリカ添加 YAG の粒界の TEM 像

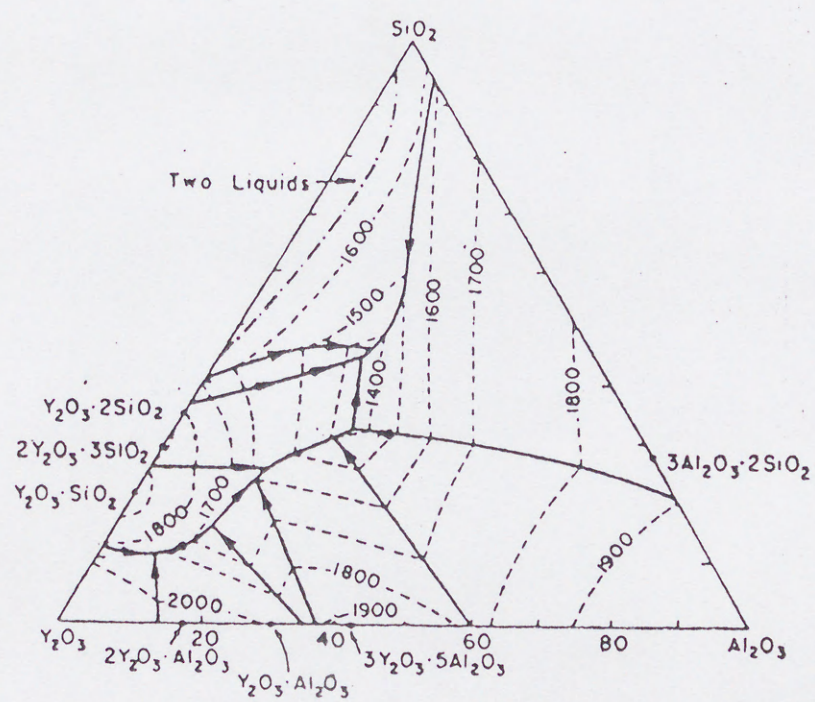


图 4-5 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相图

4-3-2 シリカの固溶

焼結助剤として添加する物質が粒界及び三重点において第2相を形成した場合、バルクのYAGとの屈折率の違いから光散乱中心となる可能性があることから、その添加量は固溶限内にとどめる必要がある。図4-6はシリカ添加量を変化させた場合のYAGの格子定数の変化を調べた結果である。これよりシリカの固溶量には温度依存性があり、高温になるほどその量は増加し1800°Cではおよそ1500ppmのシリカがYAGには固溶できることが解る。固溶量に温度依存性のある物質としては、マグネシアスピネル(MgAl_2O_4)に対するアルミナが良く知られている。 MgAl_2O_4 はYAG同様その結晶系は立方晶であり、十分に緻密に焼結したものでは良好な透光性を示す。この材料は高温で多量のアルミナを固溶できる(図4-7)ことから、温度差を用いて焼結体中にアルミナの微結晶を生成させ、これによって材料の高強度化を図る等の検討が為されている。しかしながら透光性材料として考えた場合、このような第二層の生成は光の散乱中心を導入することになることから好ましくない。実際、透光性 MgAl_2O_4 の作製においてアルミナが生成することにより透光性が無くなるとの報告がなされている⁽⁷⁾。シリカ添加YAGにおいても同様の現象が生じる可能性は十分に考えられ

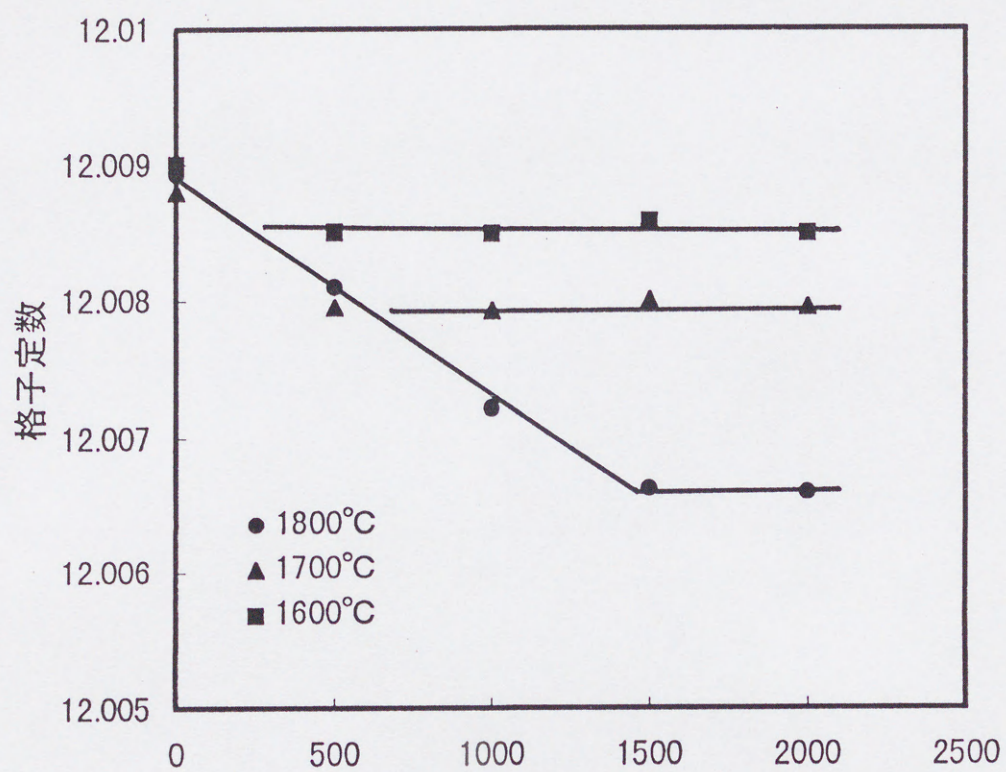


図 4-6 焼結温度によるシリカ添加 Y A G の格子定数変化

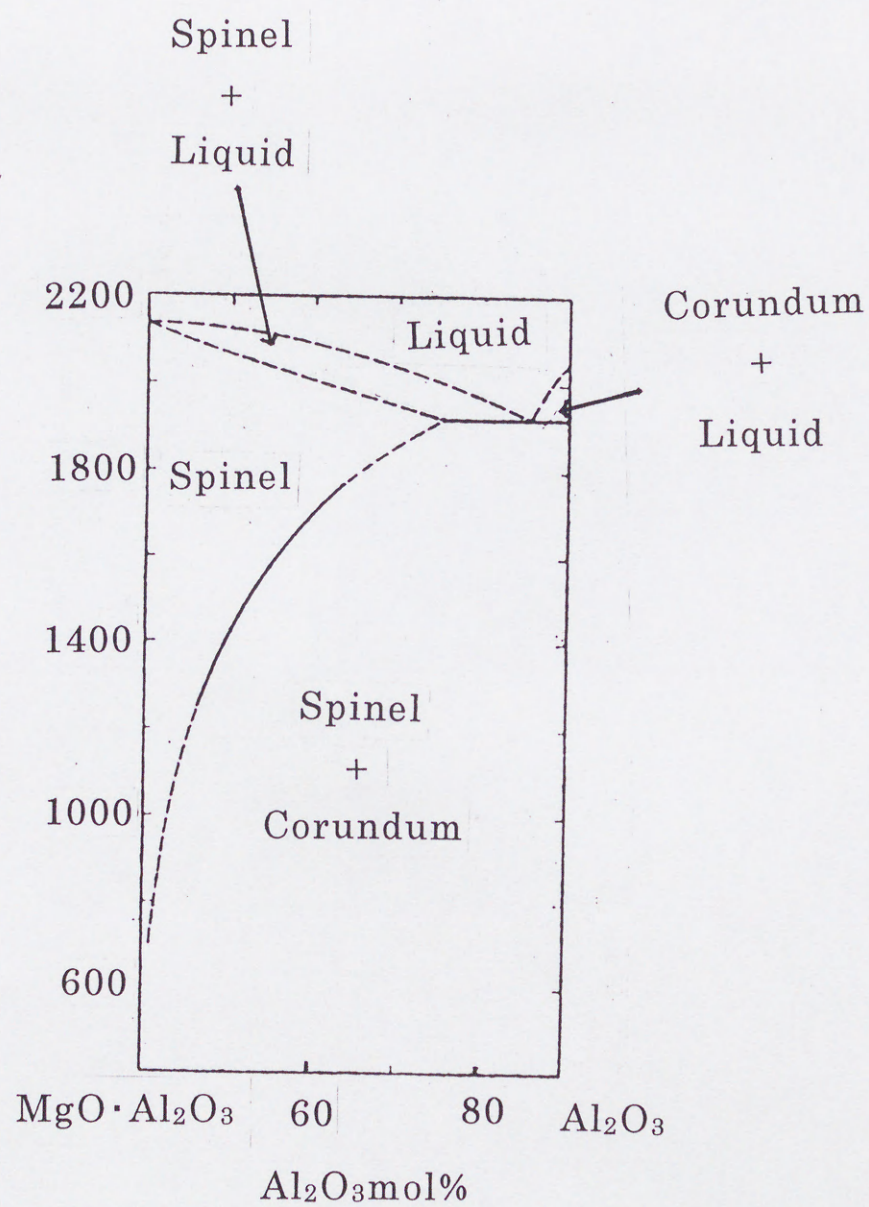


图 4-7 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 系相状态图

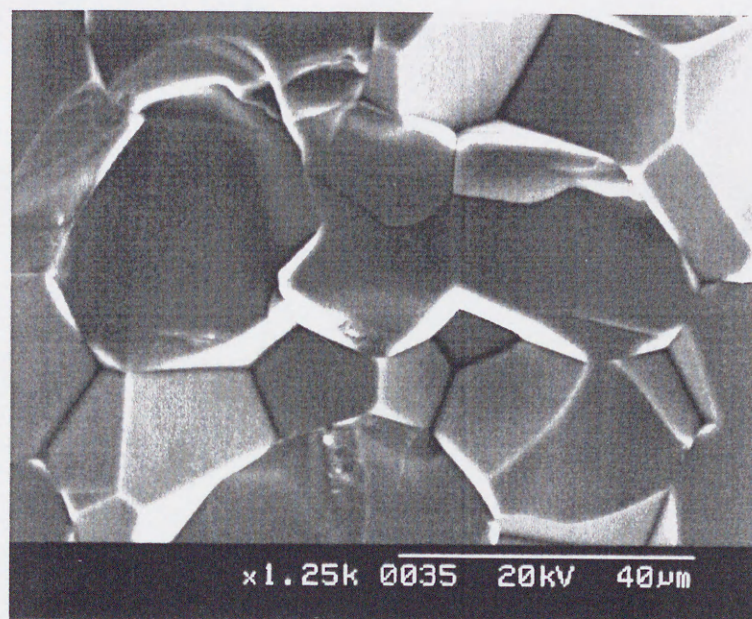
る。

図 4-8 は 1800°C にて 20 時間焼結した後、5°C/hr 及び 300°C/hr にて冷却した試料の破面である。300°C/hr のものでは特に粒界付近に異常は認められないが、5°C/hr のものでは明らかに第 2 相の生成が認められる。この試料の生成相(第 2 相)、粒子表面並びに粒内での組成変化を EDX によって調べた。結果を図 4-9 に示す。第 2 相のみが明らかにシリカリッチとなっていることから、徐冷することにより固溶限界を超えたシリカが粒界に析出したものと考えられる。この徐冷試料の格子定数は 12.0089 であった。この値はシリカ無添加のものと誤差範囲内で一致する。また、この値はイットリアの固溶の影響を受けている可能性があることから 1300°C において 20 時間大気中で焼鈍したが変化がなかった。より詳細にシリカの固溶限界を調べるため 100, 200 及び 300ppm 添加試料を作成し異相の析出について SIMS を用いて粒界層を調べたところ、200ppm 以下では明瞭な異相の析出は認められなかった。以上のことから、YAG に対するシリカの固溶は多くとも 200ppm 以下と考えられる。

4-3-3 粒界のキャラクタリゼーション

シリカ添加時の粒界構造及び組成のキャラクタリ

(a) 300°C/hr



(b) 5°C/hr

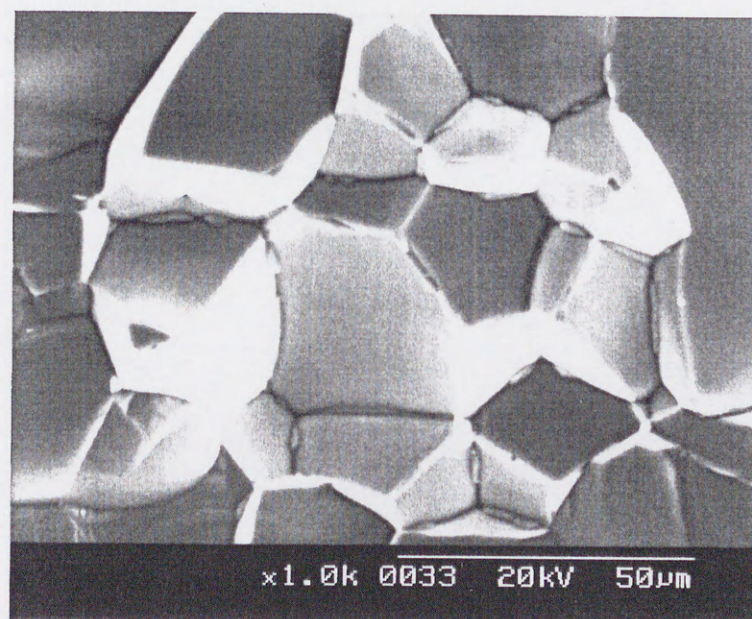
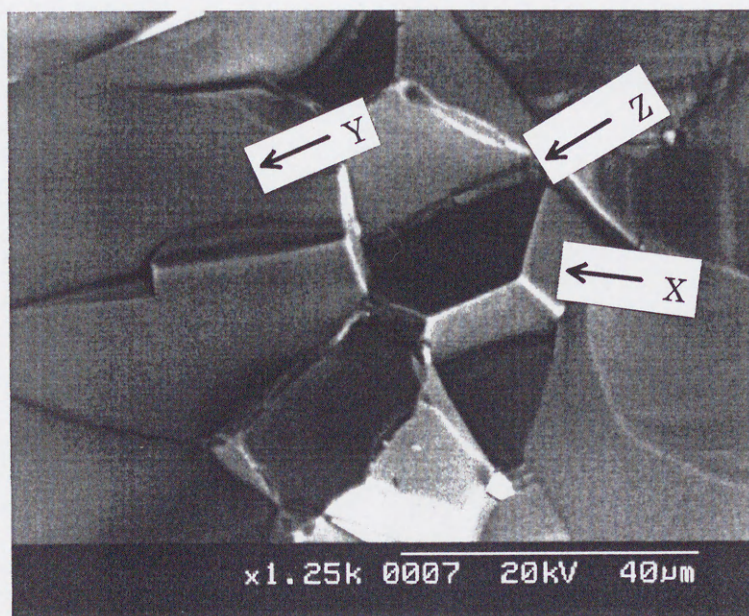


図 4-8 1800°C焼結体の徐冷試料の微構造



| | Al_2O_3 | Y_2O_3 | SiO_2 |
|---|-------------------------|------------------------|----------------|
| X | 40.50 | 59.50 | N.D. |
| Y | 40.51 | 59.49 | N.D. |
| Z | 38.01 | 59.89 | 2.1 |

図 4-9 徐冷試料の粒界近傍の組成分析

ゼーションを 2% イットリア過剰試料及び 0.5% アルミナ過剰試料において行った。試料は 1700°C において 20 時間焼結した後、300°C/hr にて降温して作製した。それぞれの TEM 写真を図 4-10 及び図 4-11 に示す。イットリア過剰試料では粒界は非常に薄く清浄であり異相の存在は認められない。他の視野においてもガラス相や結晶相は認められなかった。これに対してアルミナ過剰試料では明らかに粒界に第二相が認められる。HR-AEM によりこの粒界近傍を調べたが特別異相は認められなかった。過剰のアルミニウムによって生成したアルミナ粒子はそのほとんどが三重点に存在しており、粒界に沿った粒子はほとんど認められなかった(図 4-12)。

試料中でのシリコンの分布を SIMS を用いて調べた。2% イットリア過剰試料及び 0.5% アルミナ過剰試料での試料表面下 1.2 μm での ^{28}Si -イオン像を図 4-13 に示す。白く見えるほど 2 次イオン強度が強いことを示している。なお、 ^{28}Si -イオン強度に及ぼす ($^{27}\text{Al}^1\text{H}^-$) 分子イオンの影響は 1.2 μm 表面下ではほとんど無視し得る。これらのイオン像よりイットリア過剰試料とアルミナ過剰試料とではシリコンの分布がまったく異なっていることが分かる。すなわち YAG に添加したシリコンは、イットリア過剰試料では焼結過程において生じた異相(YAP)に伴って点存在しているのに対して、アルミナ過剰試料では粒界

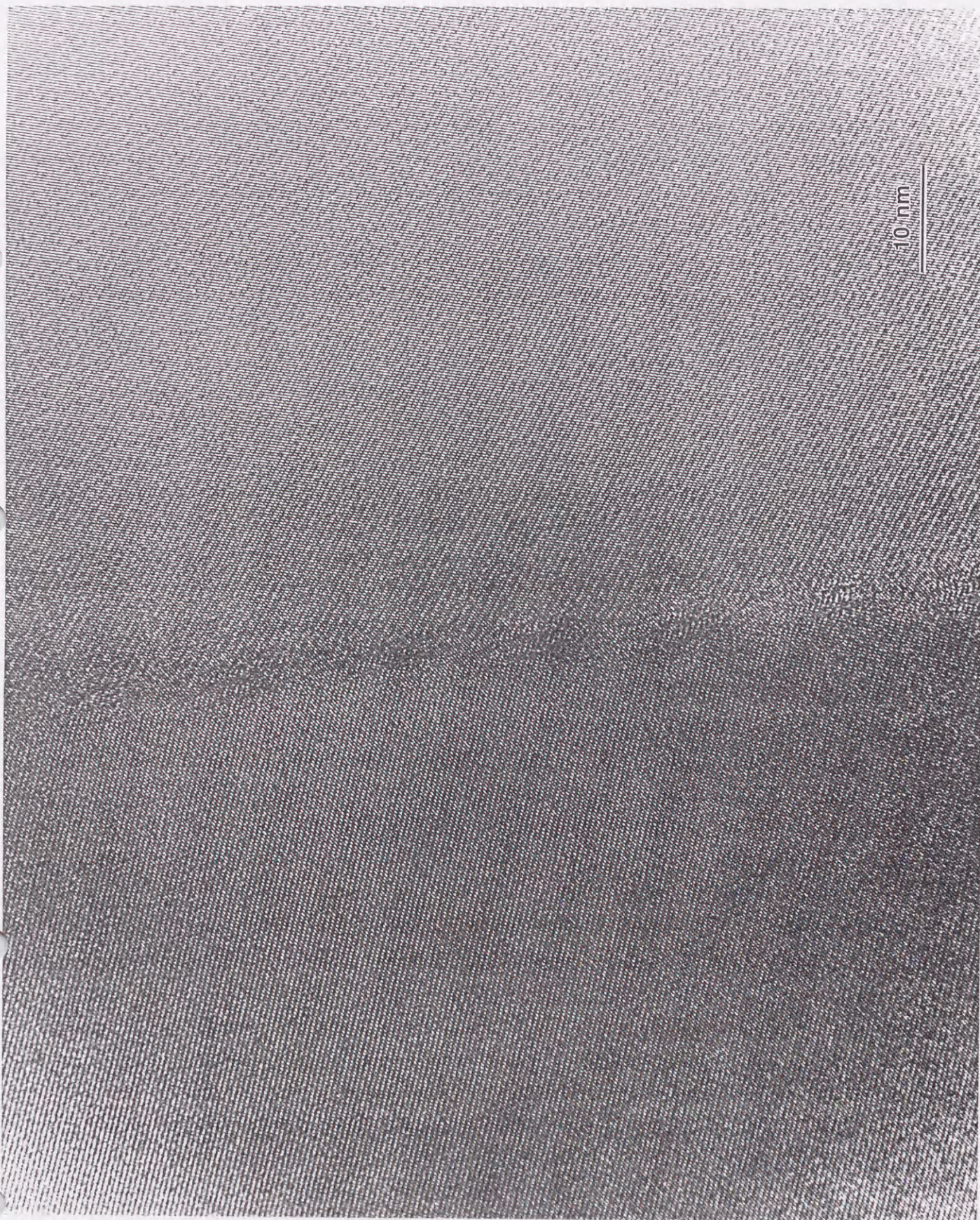


図 4-10 2%Y₂O₃過剰 YAG の粒界の TEM 像

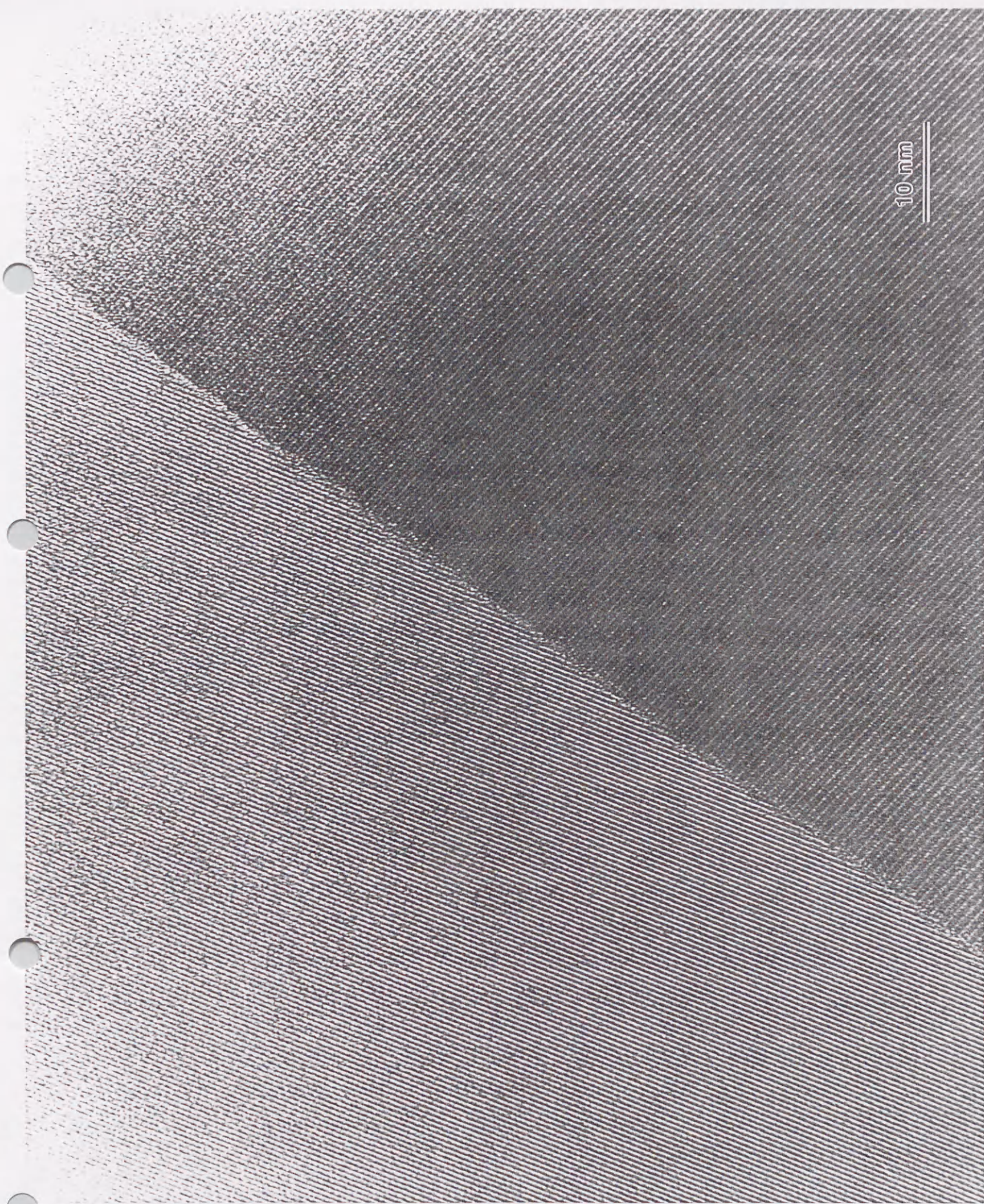


図 4-11 0.5%Al₂O₃ 過剰 YAG の粒界の TEM 像



図 4-12 0.5% Al_2O_3 過剰 YAG 中のアルミナ粒子

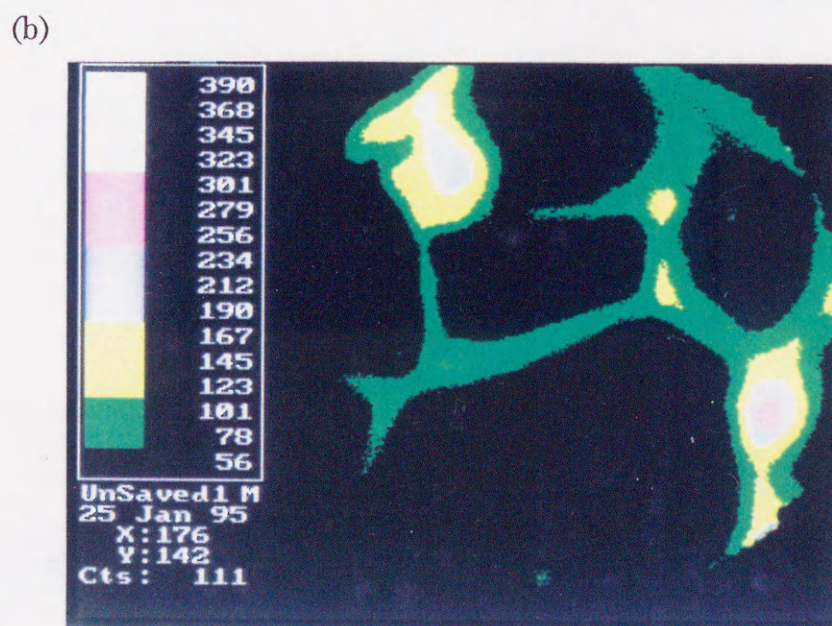
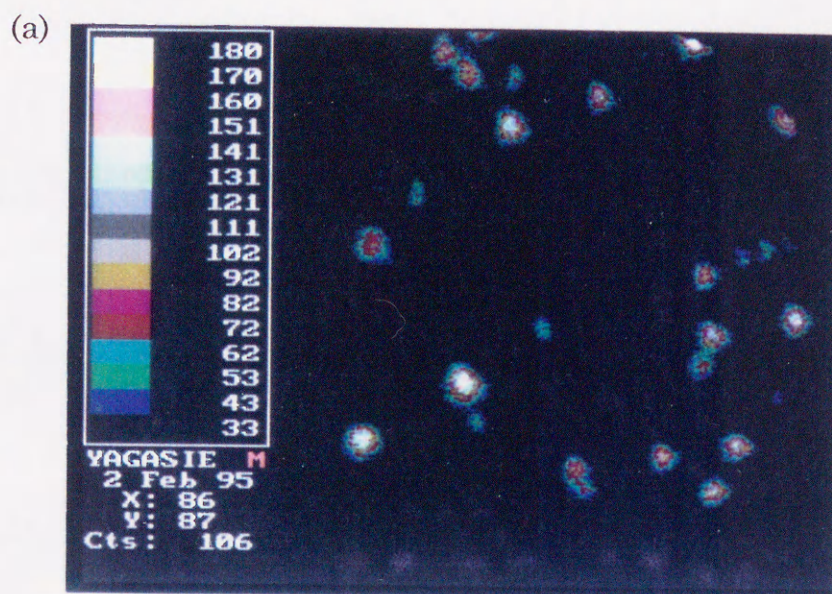


図 4-13 ^{28}Si -イオンイメージ

(a) : 2%Y-rich, (b) : 0.5%Al-rich

に沿ってシリカリッチ層を形成している。アルミナ過剰試料におけるこの SIMS による分析結果は、HR-AEM によるものとは全く異なっている。これは分析器機の検出限界の違いによるものと思われる (SIMS: 数 ppm, HR-AEM: 約 1%)。

シリコンの分布における組成の影響は、その固溶の難易度によるものと考えられる。粒界並びに三重点に存在するシリコン量は図 4-12(a)及び(b)の比較から、明らかにアルミナ過剰試料に多い。焼結初期においてシリカは過剰に添加されたイットリウム及びアルミニウムとともに液相を生成し YAG 粒子を取り巻いていると考えられる。焼結の進行に伴い YAG の粒成長と液相からの第 2 層の形成と成長が起こるであろう。この時点で過剰のイットリアはシリコン及びアルミニウムとともに YAP($\text{Y}(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_3$)を形成し、最終的にこのシリコンが図 4-12(a)の様に認められたものと考えられる。シリカの添加によって生じた液相は、焼結中に徐々に固溶が進むことは先に示した。イットリア過剰試料での第 2 層の形成に携わらない液相はこの固溶によって消失したと考えられる。また、一般に希土類ガーネットは、希土類酸化物側に固溶範囲を持ち、希土類の固溶はアルミニウムの 6 配位位置においても可能であることが示唆されている。この場合、イオン半径の小さなアルミニウム (0.68Å) 位置にイオン半径の大きなイット

リウム(1.04Å)が置換するため格子定数は大きくなり格子に大きな歪みが生じると考えられる。一方、イオン半径の小さなシリコン(0.40Å)はYAGの4配位位置に置換することは良く知られた事実である。4配位位置のアルミニウムのイオン半径は0.53Åでありこの置換によって格子定数は小さくなる。すなわちイットリウムイオンの置換により生じた格子の膨らみをシリコンの置換により相殺することが可能と考えられる。この効果によりシリコンの固溶が助長されたことも否定できない。これに対して、アルミニウム過剰試料ではシリコンが置換しうる格子点をなすアルミニウムが大過剰に存在し、その固溶が阻害されその大部分が液相として粒界に残り、冷却過程で凍結されたと考えるのが妥当であろう。

4-4 結言

YAGへのシリカの固溶について検討するとともに、焼結途上でのシリカの挙動について考察した。YAGの焼結に対するシリカの効果は、(i)液相生成により焼結を促進するとともに、(ii)高温時アルミナ過剰組成において生じる異常粒子成長の抑制である事が分かった。YAGへのシリカの固溶量は室温では多くとも200ppm以下であり、温度の上昇と共に増加し1800°Cでは1500ppmとなる。焼結体中でのシリ

力の存在状態は YAG の化学組成に依存し、 Y_2O_3 過剰組成では YAP とともに三重点にて異相を形成し、 Al_2O_3 過剰組成では粒界層を形成する事が明らかとなった。

参考文献

- (1) 井上誠, "ファインセラミックスの射出成形技術", 日刊工業新聞社, pp. 142 (1987)
- (2) 小林修, 特許 234172 (1989)
- (3) 斎藤勝義: "ファインセラミックスの成形と有機材料", シーエムシー, pp. 396 (1985)
- (4) 戸田曉三, 宮内克己: "オプトセラミックス", 技報堂出版 pp. 108 (1984)
- (5) 池末明生, 鎌田喜一郎, J. Ceram. Soc. Japan, 103, [5] 489 (1995)
- (6) S. Shimomura and H. Nakazawa, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 130; Ch. 7, pp579-82 (1993)
- (7) 浜野健也, "ファインセラミックスハンドブック", 朝倉書店 pp. 267 (1984)

第5章 透光性 YAG セラミックスの作製とその物性

5-1 緒言

YAG はその結晶系が立方晶に属する。透光性アルミナの作製において問題とされた光学的異方性に基づく結晶粒界での光の散乱や吸収はないことから、第3章及び第4章の結果より高純度並びに正規組成において作製された YAG セラミックスでは、光の散乱原因は主として残留気孔によるものと考えられる。従って易焼結性の原料粉末により均一な成形体を作製されたならば、その焼結体は高強度で単結晶に匹敵する光学的性質を併せ持つものになる。

均一な成形体を作製するために、これまで種々の方法が提案されている(前述)。それらのうちで、比較的簡単に均質性の高い成形体を得られる方法として泥漿鑄込成形法が上げられる。鑄込成形法は解膠剤を中心とする有機添加剤の進歩により、複雑形状品や大型製品が製造できるようになり、また自動化も可能となって、高機能性セラミックスの成形方法として近年注目されている⁽¹⁾。

本章では YAG 焼結体の作製において、鑄込成形法及び従来より汎用されている静水圧加圧成形法 (Cold Isostatic Press、以後 CIP 法と略す) による YAG 原料粒子の充填状態の違いを比較検討するとともに、均質性の高い鑄込成形法によって得られる YAG 焼結体の機械的、

熱的並びに光学的性質について検討した。

5-2 実験方法

原料粉末には、第2章の結果に基づいて得られた易焼結性のYAG微粉末を用いた。この粉末は、SEM観察によれば粒径が $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ の一次粒子から成っており、所々に粒子の連結が認められた。

図5-1に実験のフローシートを示す。鋳込成形(Slip

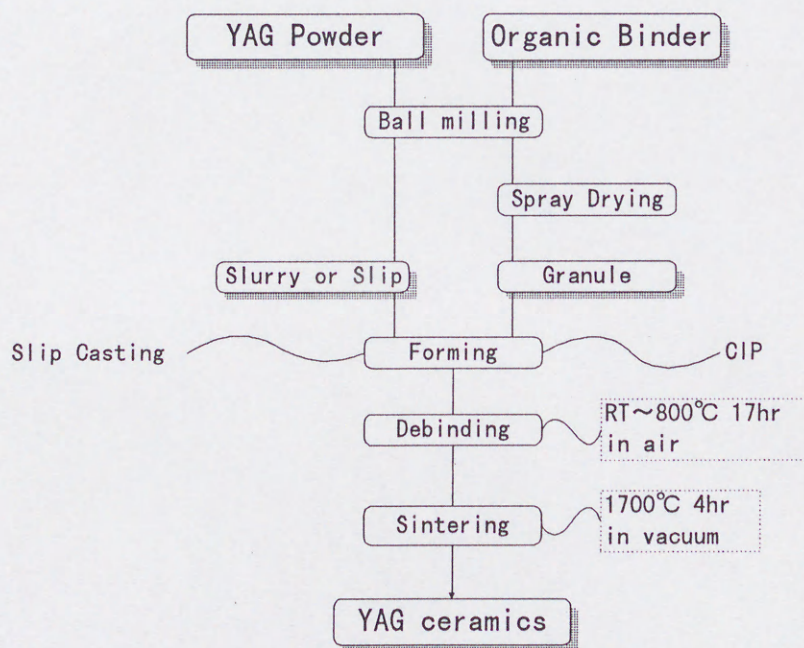


図 5-1 鋳込成形(slip casting)、静水圧成形(CIP)による
試料作製のフローシート

casting)では、原料粉末に 2.0wt%有機バインダー (0.4wt%PVB,1.6wt% E-503(中京油脂))及び媒液としてエタノール 100wt%を添加し、ナイロンボール及びポットを用いて 24 時間ボールミル混合した。得られたスラリーを、図 5-2 に示すとおり石膏板上に置いたガラス製リング(ϕ 20~80mm)中に流し込んだ後 12 時間放置して乾燥し成形体を作製した。一方、CIP 法では原料粉末に 2wt%有機バインダー(PVB1wt%、ナフテン酸 0.5wt%、ステアリン酸 0.5wt%)を添加し、エタノールを媒液としてナイロンボール及びポットを用いて 24 時間湿式混合した後、噴霧乾燥し造粒粉末を得た。この造粒粉末をプレス金型を用いて一軸方向に 10MPa の圧力で ϕ 20~80 \times 5mm³ に予備成形した後、ゴムラバーに入れ 11~150Mpa の静水圧力をかけて成形体を作製した。

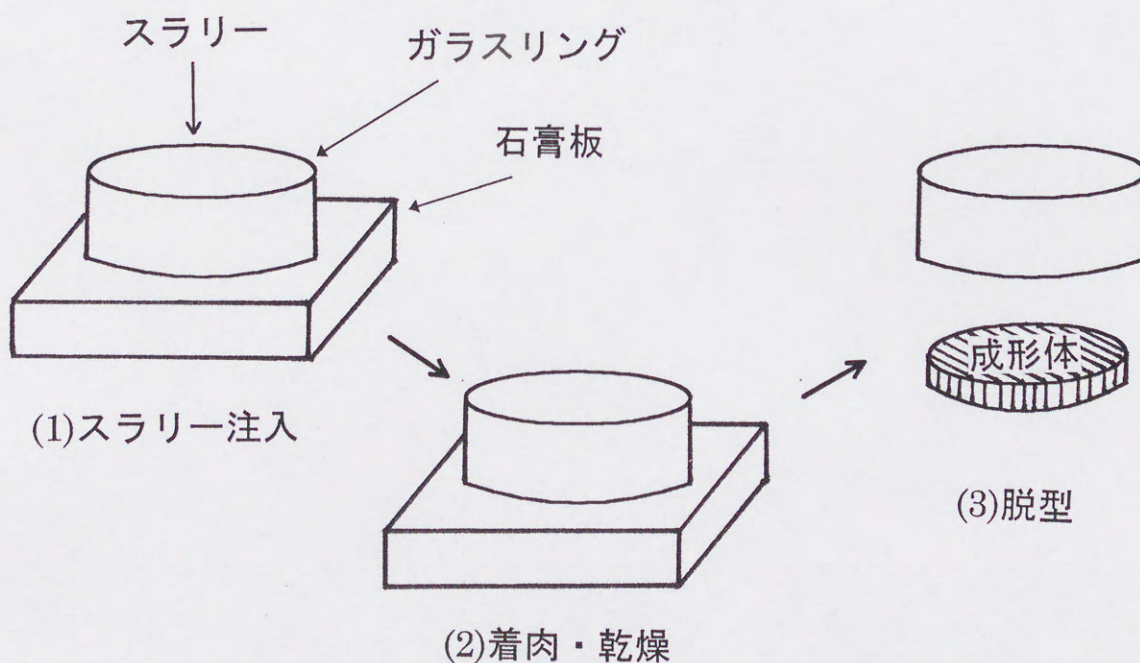


図 5-2 鑄込成形による試料作製方法

これらの成形体は大気中にて室温から 800℃まで 17 時間かけて昇温しその温度で 4 時間加熱して完全に脱脂した。脱脂後の試料は真空中 1700℃で 4 時間焼結した。成形体の相対密度は、有機バインダーの影響を無くすために脱脂後トルエン法により測定し、細孔径分布はポロシメーター(島津製作所、オートポア 9200 型)を用いて測定した。試料の状態観察には走査型電子顕微鏡を使用し、三点曲げ強度及びそのワイブル係数の測定は JIS R1601 に従いオートグラフ(島津製作所、AG-5000A)を用いて行った。熱膨張係数の測定は熱機械分析装置(理学、TMA 高温型)を用いた。さらに熱拡散率並びに熱伝導率の測定は JIS R1611 に従いレーザーフラッシュ法熱定数測定装置(理学、LF/TCM-FA8510B)により、また光透過スペクトル及び吸収スペクトルの測定はダブルビーム自記分光光度計(日立、U3410)により行った。

5-3 結果及び考察

5-3-1 成形法の違いによる成形体の変化

図 5-3 に CIP 法による成形体の相対密度と静水圧力の関係を示す。鑄込成形法による相対密度も同時に示した。成形体の相対密度は成形圧力の対数に対して直線的に増加しているが、最も高い成形圧力の 150MPa においても相対密度は 58%と低い値となっている。これに対して鑄

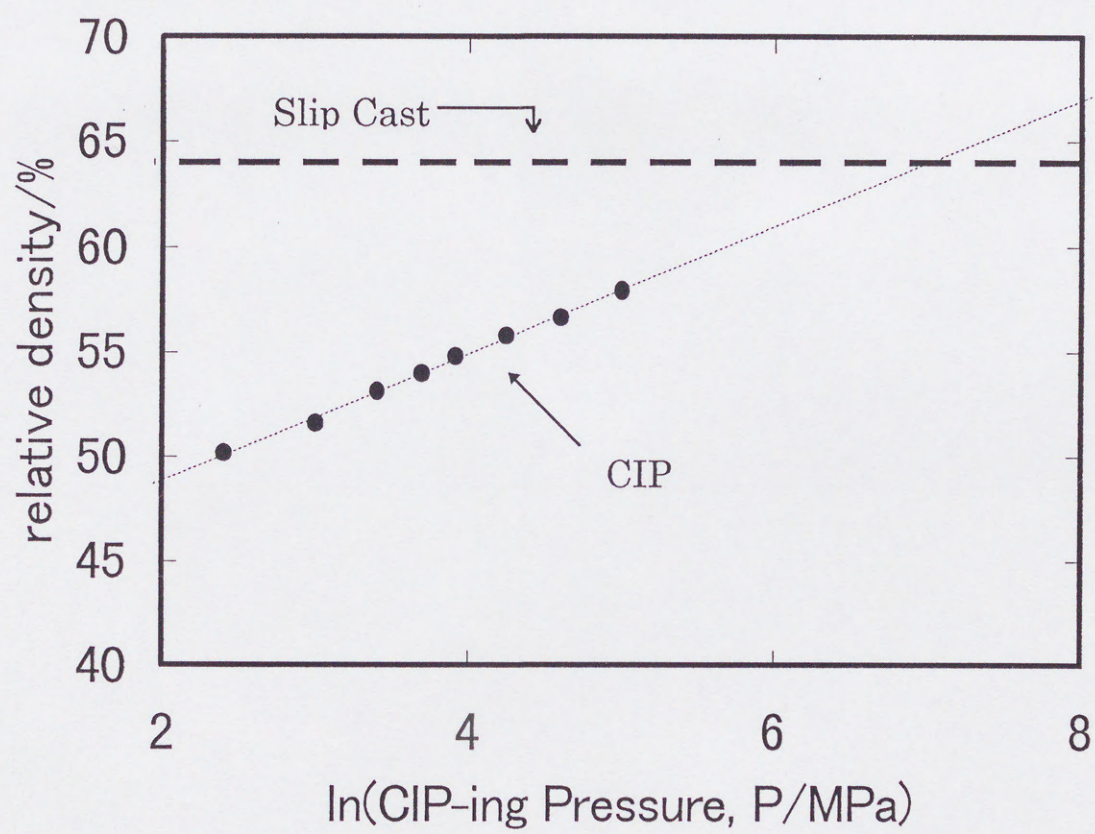


図 5-3 CIP 成形圧力による相対密度変化

込成形法では相対密度は 64%であり、CIP 法による 1100MPa に相当する高密度の成形体を得られている。

CIP 法による成形体相対密度の圧力依存性について Cooper ら⁽²⁾の式により検討を行った。

$$V^*=a_1 \cdot \exp(-K_1/P) + a_2 \cdot \exp(-K_2/P) \quad (5-1)$$

ここで V^* は fractional compaction、 P は成形圧力、 a_1 、 a_2 、 K_1 及び K_2 は実験定数である。Cooper らによれば (5-1) 式において右辺第 1 項が粒子の再配列に関する項、第 2 項が塑性変形や破壊による粒子の変形に関する項とされている。図 5-3 に示した成形体相対密度の成形圧力依存性より、阿部ら⁽³⁾の手法に従い V^* の対数と成形圧力 P の逆数の関係から実験定数 (a_1, a_2, K_1, K_2) を求めた。まず、成形圧力 11MPa と 20MPa の 2 点を結ぶ直線より a_1 と K_1 を決定し、さらに V^* から $a_1 \cdot \exp(-K_1/P)$ を差し引いた $a_2 \cdot \exp(-K_2/P)$ に相当する部分を成形圧力 40MPa 以上について直線回帰して a_2 及び K_2 を求めた。なお、初期充填の相対密度としては金型による予備成形時の 1.875g/cm^3 を用いた。

表 5-1 に求めた実験定数を、図 5-4 に回帰曲線と実験値を示す。得られた実験定数をこれまでに報告されているものと比較すると K_1 及び K_2 が著しく小さい。これは成形密度の圧力依存性が小さいことを意味しており、この違いは原料粉末の形態の差に起因するものと考えられ

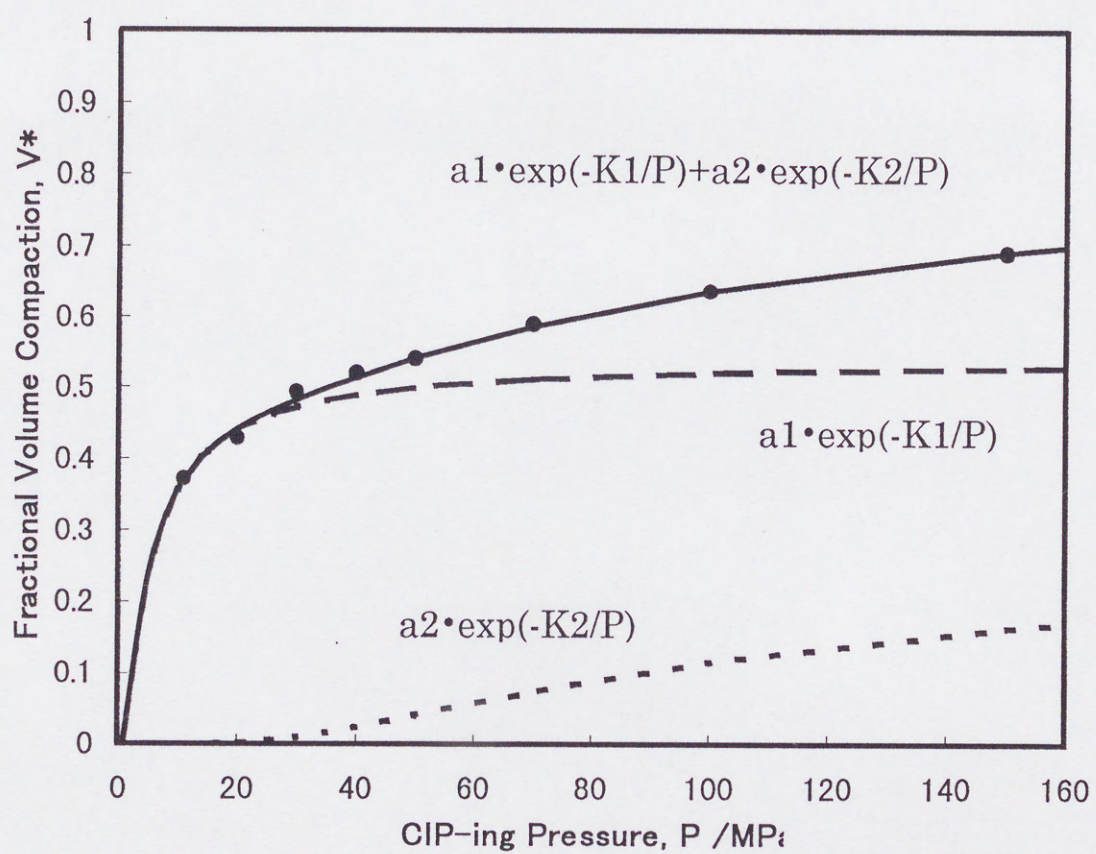


図 5-4 回帰曲線と実験値の関係
 ● : 実験値, 実線 : 計算値

表 5-1 Cooper らの式の実験定数

| | a1 | K1/MPa | a2 | K2/MPa |
|------------------------------------|------|--------|------|--------|
| YAG | 0.54 | 4.23 | 0.32 | 103 |
| Al ₂ O ₃ (2) | 0.50 | 21.8 | 0.35 | 352 |
| SiO ₂ (2) | 0.60 | 16.9 | 0.25 | 380 |
| SiC | 0.53 | 13.5 | 0.11 | 557 |

る。なお、(5-1)式の右辺第 2 項の影響は成形圧力が 20MPa 以上の領域で顕著に現れている。この項は Cooper らによると、塑性変形や破壊など粒子の変形に関する項と意味付けられているが、図 5-7 に示すように 150MPa の圧力においても破壊によるネック部のクラックや微少粒子は認められない。阿部らは気孔径分布の解析から第 1 項で表される成形過程は凝集粒子の塑性変形と再配列に伴う充填過程、第 2 項は単粒子に近い単位での充填過程としている。本研究に用いた YAG 粉末は球状粒子でまた比較的分散性も良好である。従って凝集粒子の影響がほとんど無いことより、比較的低い成形圧力領域から第 2 項の影響が顕著となったと考えられる。

図 5-5 に鋳込成形法及び CIP 法により作製した成形体の細孔径分布を示す。鋳込成形法による成形体の細孔径分布は 0.04 μ m にピークを持つかなり狭い分布から成

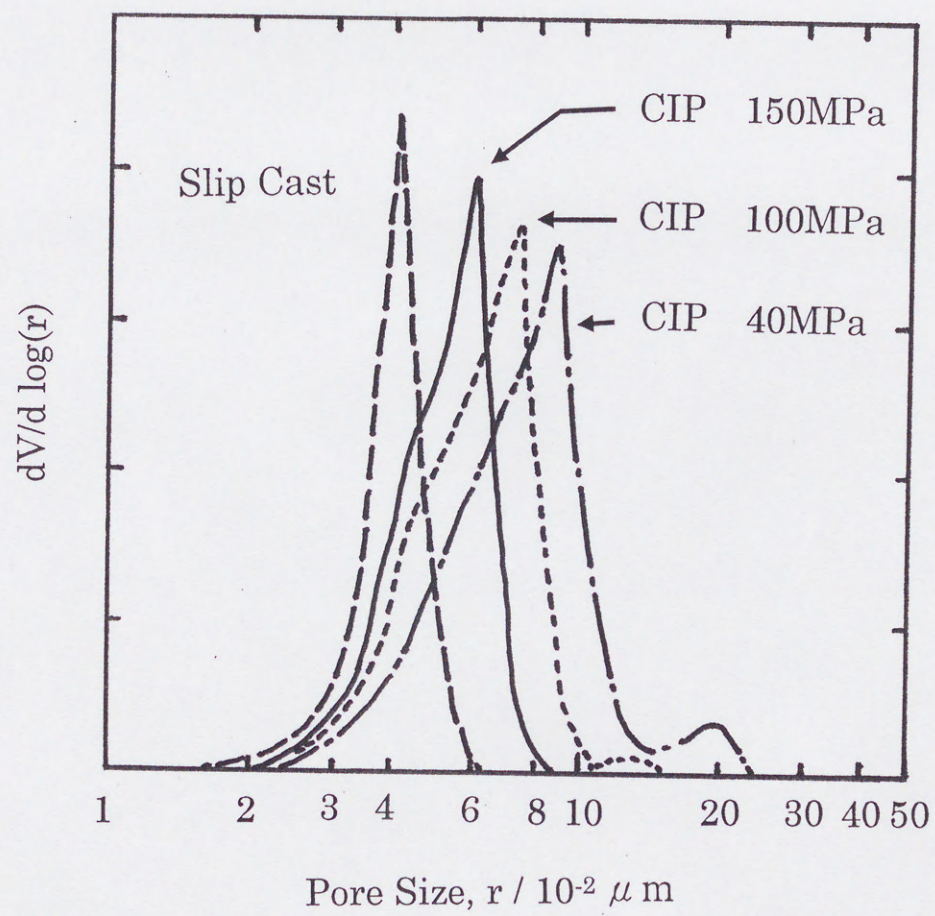


図 5-5 鋳込成形体及び CIP 成形体の気孔径分布

っている。一方、CIP法による成形体の細孔径分布には、 $0.15 \sim 0.2 \mu\text{m}$ にピークを持つ細孔(I)と $0.06 \sim 0.09 \mu\text{m}$ にピークを持つ細孔(II)が存在する。静水圧力の増加に伴い細孔(II)に対する細孔(I)の割合は減少し、150MPaで成形したものには細孔(I)は認められなくなる。また、細孔(II)のピークは鑄込成形によるそれよりも大きく、これはCIP法による成形体の密度が低いことと対応している。図5-6及び図5-7に鑄込成形法及びCIP法(150MPa)により作製した成形体の破面のSEM写真をそれぞれ示す。細孔径分布の結果から当然予想されたとおり、鑄込成形法による成形体はCIP法によるそれに比較して明らかに緻密な充填体となっている。さらにCIP法においては図5-7(b)に示すような比較的大きな空隙が所々に認められた。このような空隙は粒子の摩擦抵抗に起因するブリッジ効果により形成されたものと考えられる。第1章において述べた押出成形や射出成形では、液体状態にある有機バインダーが粒子間を満たしている。したがって粒子の滑りは容易であるとともに、加えられた圧力は有機バインダーを介して粒子に均等に伝えられる。その結果として粒子は容易に再配列を起こし、均一な成形体を得られるようになる。これに対してCIP法では、2wt%の有機バインダーにより個々の粒子は薄く覆われ粒子間の滑りを良くしてはいるものの、有機バインダーは固体であるうえ、粒子の充填は粒子同志が直接接触する部分のみで伝達される圧力に依存することになる。

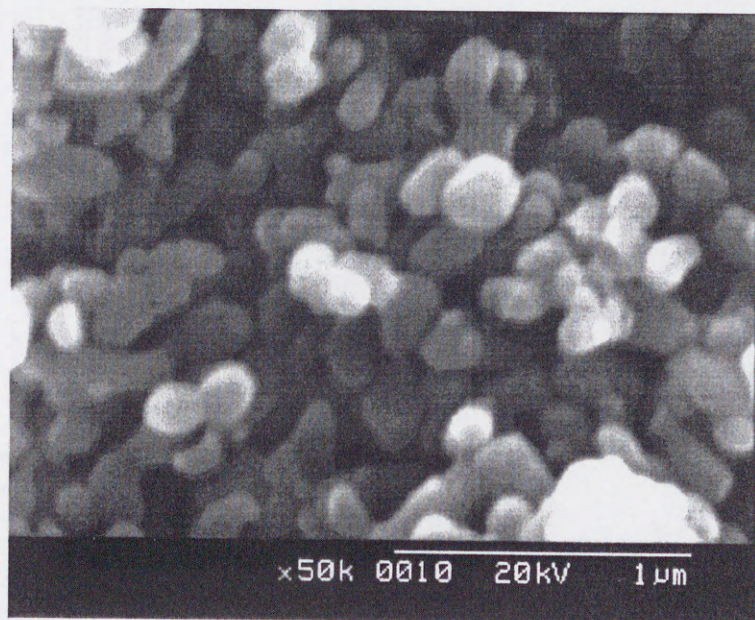
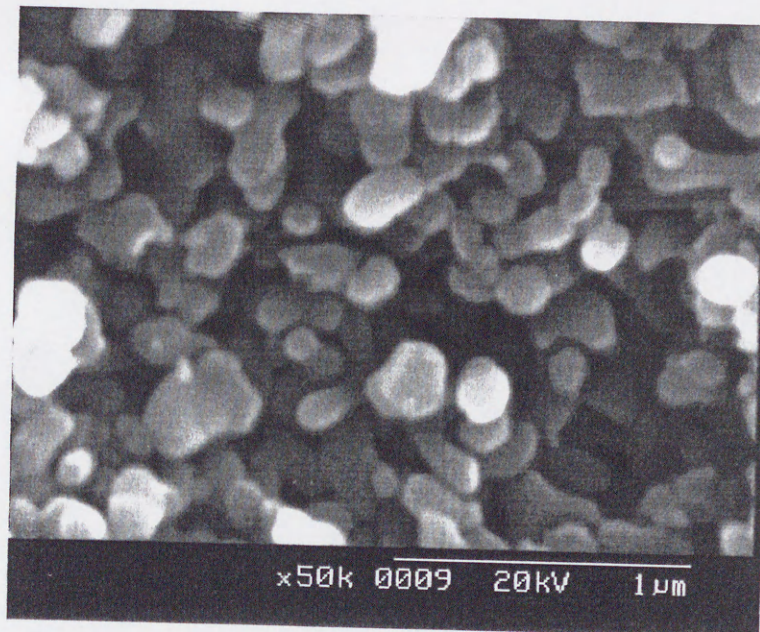


図 5-6 成形体中の粒子の充填状態 (鋳込成形法)

(a)



(b)

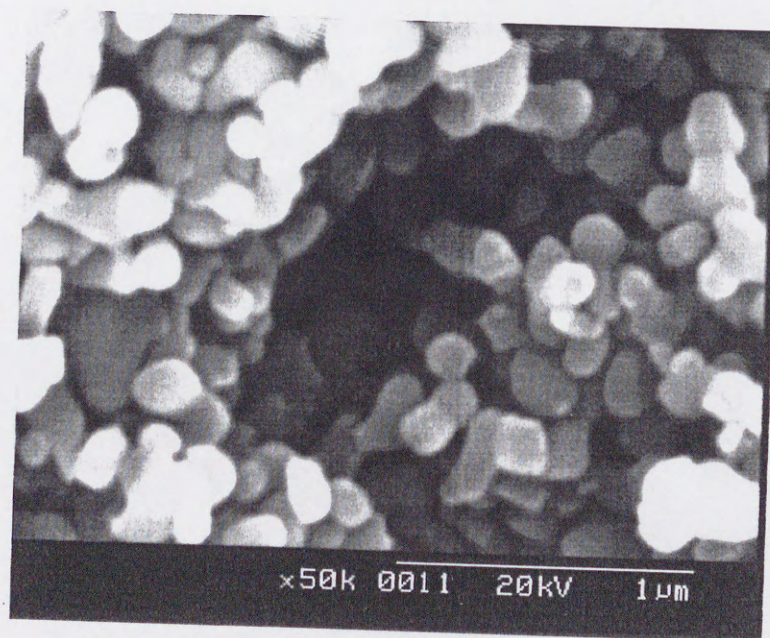


図 5-7 成形体中の粒子の充填状態 (静水圧成形法)

この粒子間摩擦抵抗の大きさと圧力伝達性の悪さから比較的強固なブリッジ⁽³⁾の破壊が出来なかったことにより図 5-6(b)のような大きな空隙が残されたと考えられる。この場合、特に低圧域では粒子の再配列が不十分となる。その結果、図 5-5 に示すように約 $0.2 \mu\text{m}$ の粗大な細孔 (I) と約 $0.06 \mu\text{m}$ の細孔 (II) の 2 つが存在することになる。

5-3-2 成形法の違いによる焼結体の変化及びその機械的性質

図 5-8 及び図 5-9 は鑄込成形法及び CIP 法 (150MPa) により作製した成形体を真空焼結した場合の焼結体の外観及び内部写真である。図 5-8 より外観上には成形法による大きな差は認められない。しかしながら、図 5-9 に示すように鑄込成形法による焼結体中には気孔はほとんど残存しないが、CIP 法によるものでは試料表面及び内部共にかなり大きな残留気孔が認められる。この気孔はその分布状態から見て造粒粉末のつぶれ不足によるもの (矢印(a)) と図 5-7(b) に示すような粉体の充填の粗な部分に起因する残留気孔 (矢印(b)) の二つに大別できる。

図 5-10 及び表 5-2 に三点曲げ試験による平均曲げ強度の測定結果とそのワイブル係数を示す。ワイブル係数は CIP 法よりも鑄込成形法によるものの方が高く、残留気

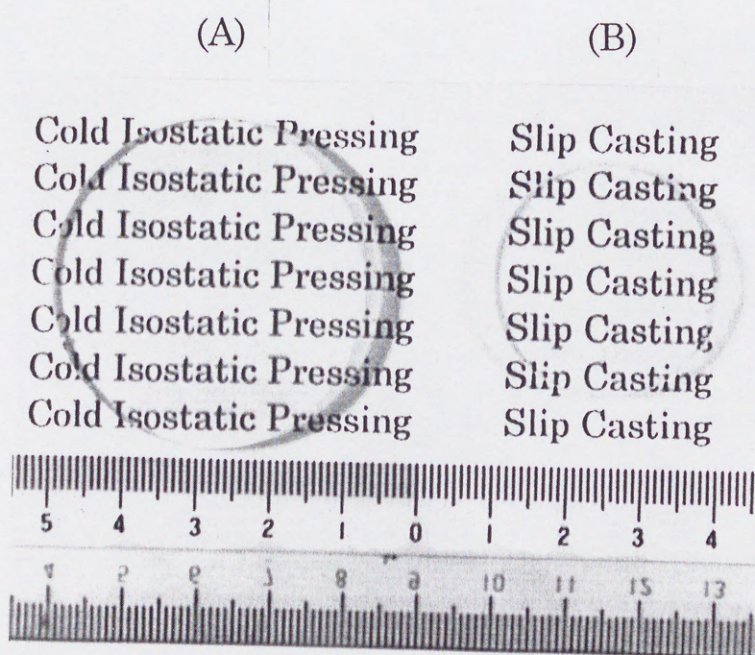


図 5-8 透光性 YAG セラミックス
(A): 静水圧加圧成形法、 (B): 鋳込成形法

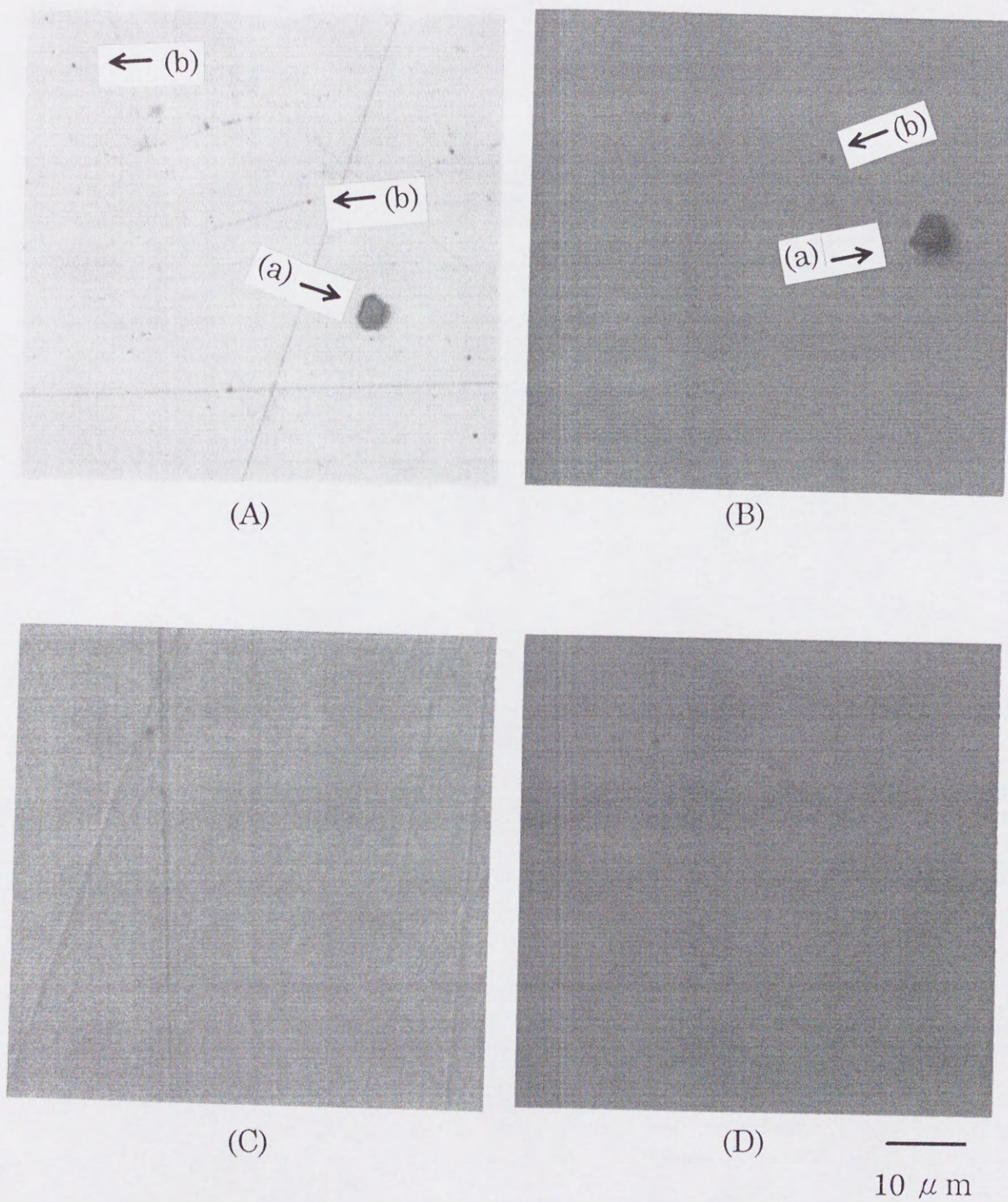


図 5-9 YAG 焼結体の残留気孔
 (A): CIP 成形法(表面)、(B): CIP 成形法(内部)
 (C): 鋳込成形法(表面)、(D): 鋳込成形法(内部)

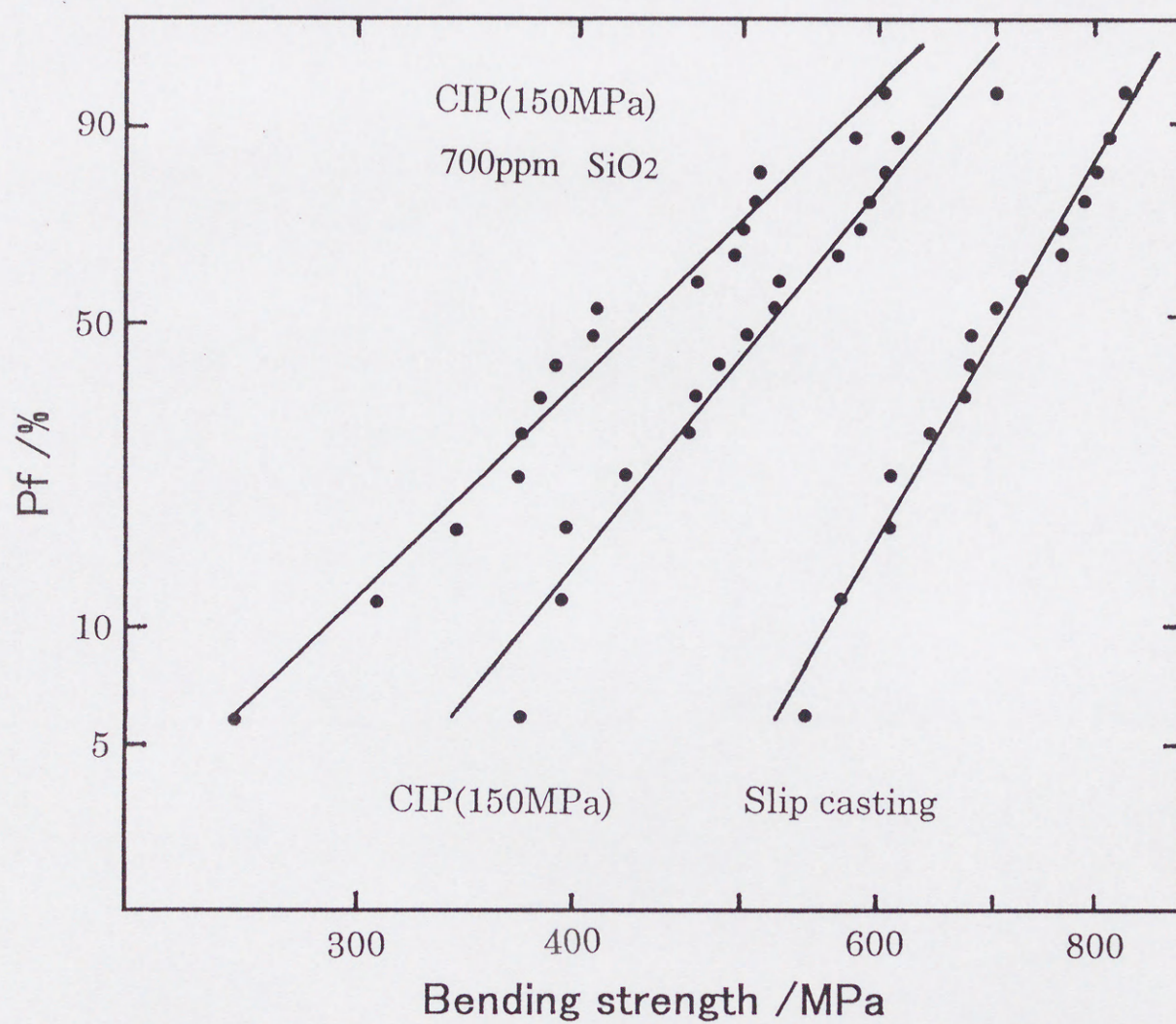


図 5-10 曲げ強度と破壊確率 Pf との関係

表 5-2 平均曲げ強度とワイブル係数

| 成形方法 | 焼結助剤 | 平均粒径 (μm) | ワイブル係数 | 平均曲げ強度 (MPa) |
|-------------|------------------------|------------------------|--------|--------------|
| CIP(150MPa) | 700ppmSiO ₂ | 10.5 | 4.50 | 441 |
| CIP(150MPa) | — | 2.0 | 5.72 | 525 |
| 鋳込成形 | — | 1.8 | 8.03 | 707 |

孔が破壊の起点とすればこれらの結果は図 5-9 の鏡面及び内部観察の結果と良い対応を示している。また同図には、焼結助剤としてシリカを添加した場合の結果も示したが、強度及びワイブル係数ともに小さな値となっている。これは粒径の違いによる⁽⁴⁾ものと考えられる。

鋳込成形法により均一性の良好な YAG 焼結体を得ることが明らかとなった。他の機械的性質も曲げ強度同様に残留気孔の影響を受け、その特性を低下させるものと考えられる。表 5-3 に鋳込成形法により作製した YAG 焼結体の他の主な機械的性質を示す。

表 5-3 透光性 YAG 焼結体の機械的性質

| | |
|---|------|
| ヤング率, E /Gpa | 284 |
| 破壊靱性, K _{1c} /MPa \cdot m ^{1/2} | 4.0 |
| ビッカース硬度, Hv/GPa | 13.2 |

5-3-3 透光性 YAG セラミックスの光学的性質

図 5-11 及び 5-12 に鑄込成形法によって得られた透光性 YAG 焼結体の紫外から赤外にかけての光透過スペクトルを示す。特異な吸収は認められず単結晶の透過スペクトル⁽⁵⁾とほぼ同等のものである。図 5-13 には、この試料を大気中 1200°C にて焼鈍した場合及び焼鈍試料を再度真空処理 (1400°C, 10^{-3} Pa) した場合の紫外スペクトルを示した。大気中において焼鈍した試料では 250nm 付近に特異吸収が生じている。またその吸収は真空処理によって減少しており、真空処理時間の延長あるいは処理温度を上げることにより完全に消滅する。羽田ら⁽⁶⁾はチョクラルスキー法により育成した単結晶 YAG において酸素の自己拡散係数並びに ESR スペクトルの測定よりこの吸収は鉄イオンによるものとしている。すなわち低酸素分圧下高温に加熱された鉄イオンは 2 価となり UV 吸収を示さなくなる。この 2 価鉄イオンは酸素の存在下焼鈍することにより 3 価となり UV 領域の 3 価鉄に相当する部分で光を吸収することになる。YAG 焼結体中の不純物イオンの測定結果を表 5-4 に示すが、羽田らが育成した単結晶とほぼ同量の鉄を含んでいる。この鉄イオンによる光の吸収挙動が単結晶と多結晶とで変化しないことは、多結晶中の不純物である鉄イオンが粒界や三重点に偏析することなく均一に固溶しており、酸素分圧の変化によってもその固溶状態は変化しないことを示している。

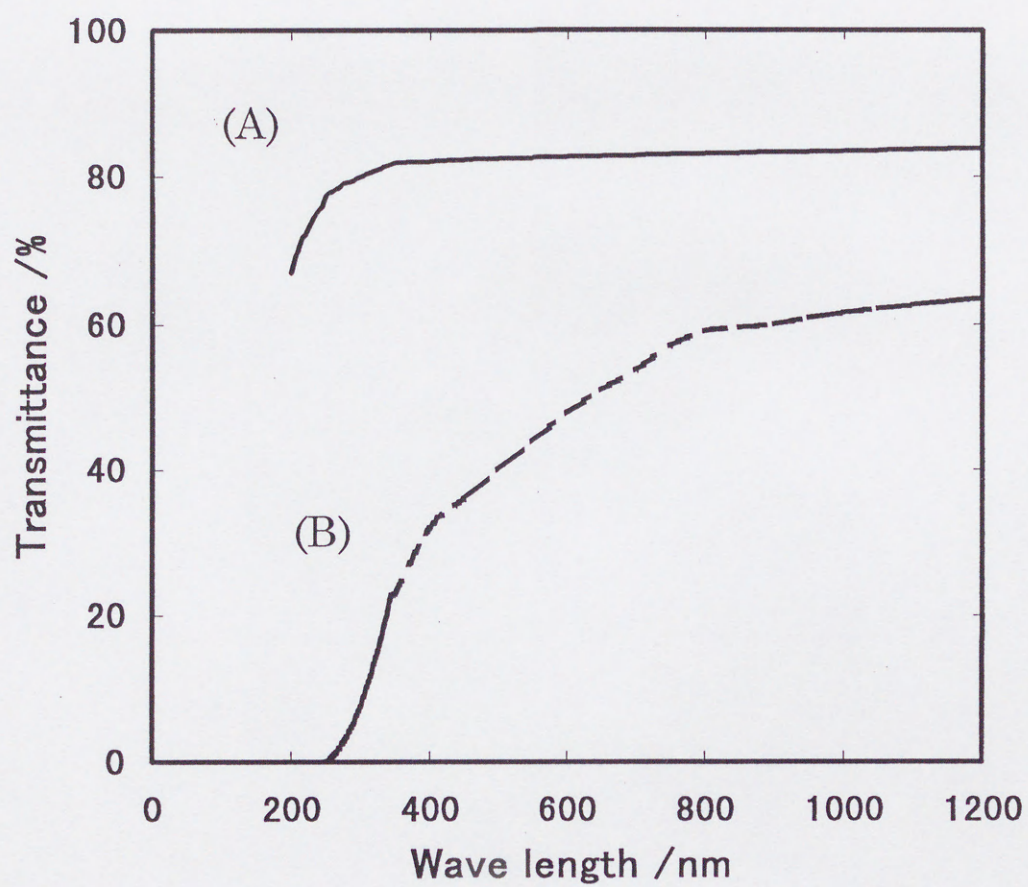


図 5-11 透光性 YAG セラミックスの光透過スペクトル
(A):1700°C, (B):1600°C

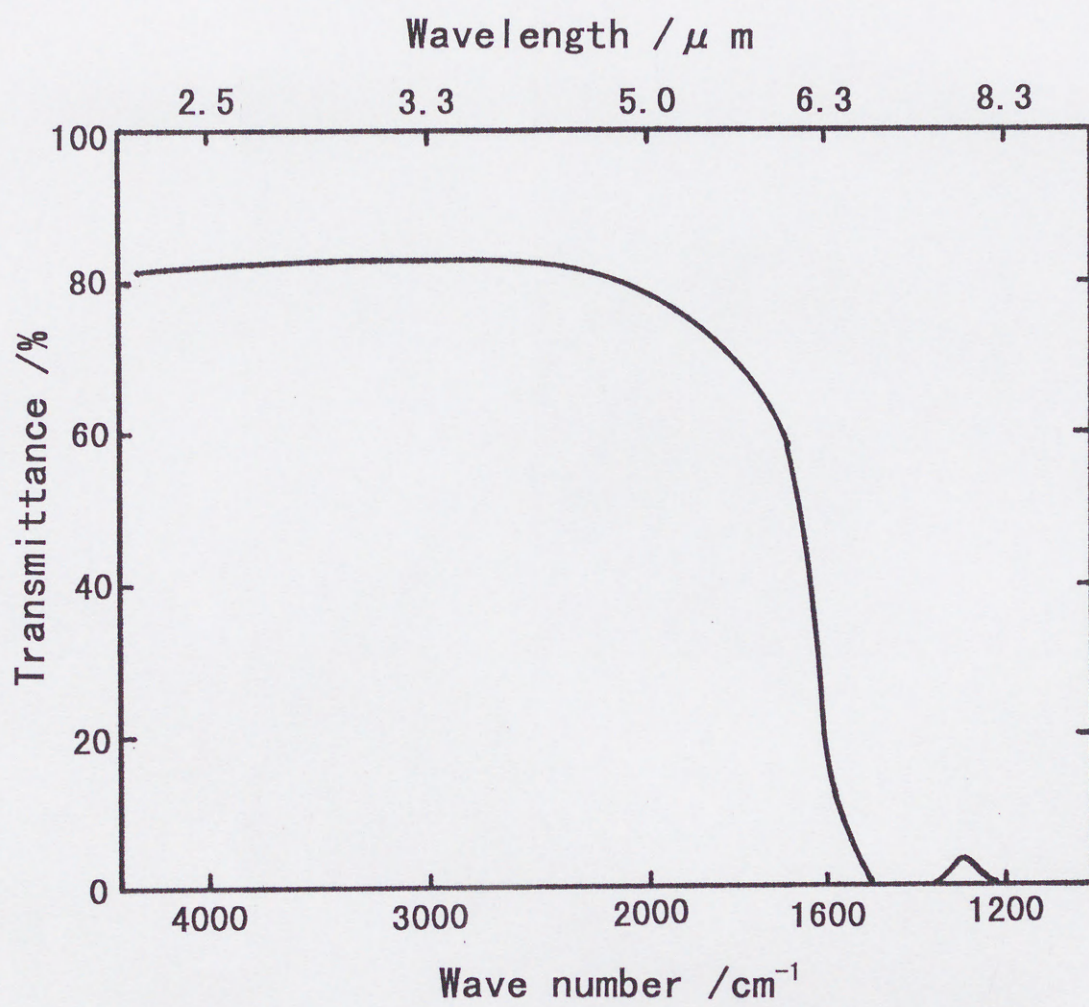


図 5-12 透光性 YAG セラミックスの光透過スペクトル

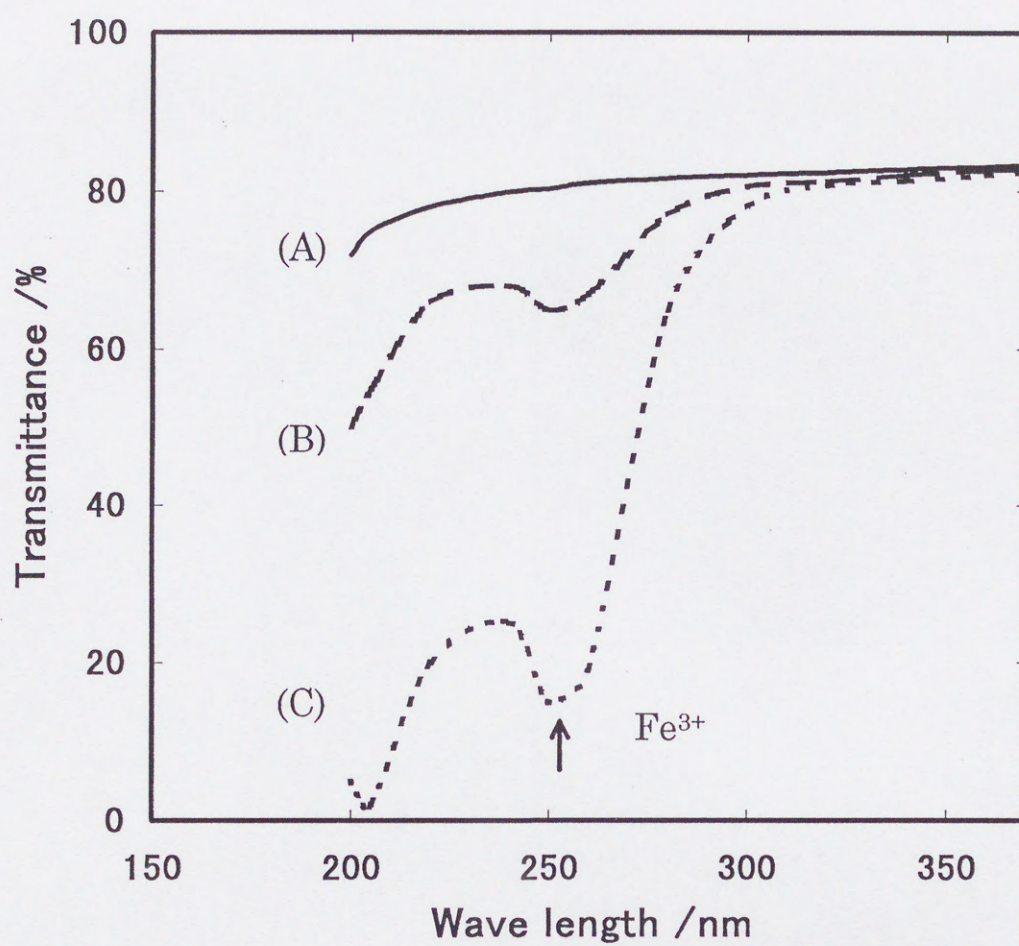


図 5-13 焼鈍条件による光透過スペクトルの変化
(A):真空中、(B):大気中+真空中、(C):大気中

表 5-4 発光分析による YAG 焼結体中の不純物

| | Fe | Mn | Cr | Si | Mg | Ca |
|------------|----|----|----|----|----|----|
| ppm (wt.) | 7 | <5 | <5 | 17 | 5 | 5 |

透光体であることを利用して光学顕微鏡により気孔の量を測定したところ、約 100ppm であった。この程度の気孔量であると単結晶に匹敵する光学的性質が得られることが期待される。レーザー作用で重要なイオンである Nd イオンを 1.0mol%Y に置換した試料の吸収係数を図 5-14 に、フローティングゾーン法により作製した単結晶のそれとともに示した。なお図中(b)は焼結助剤としてシリカを 1000ppm 添加した試料によるもので、シリカ無添加の場合、吸収スペクトルはほとんど変化せず B.L.として示した位置が吸収スペクトルのベースラインとなる。このバックグラウンドの違いは第 4 章で示したシリカ添加により生成する粒界層の吸収及び散乱によると考えられる。しかしながら、シリカ添加の有無に関わらず吸収線の半値幅や強度は単結晶のそれにほぼ近いものが得られている。このことは多結晶体内における Nd イオンのおかれている環境が、シリカ添加の有無に関わらず単結晶の場合と同等である事を示している。シリカ無添加試料では粒界層による光吸収や散乱はほとんど認められな

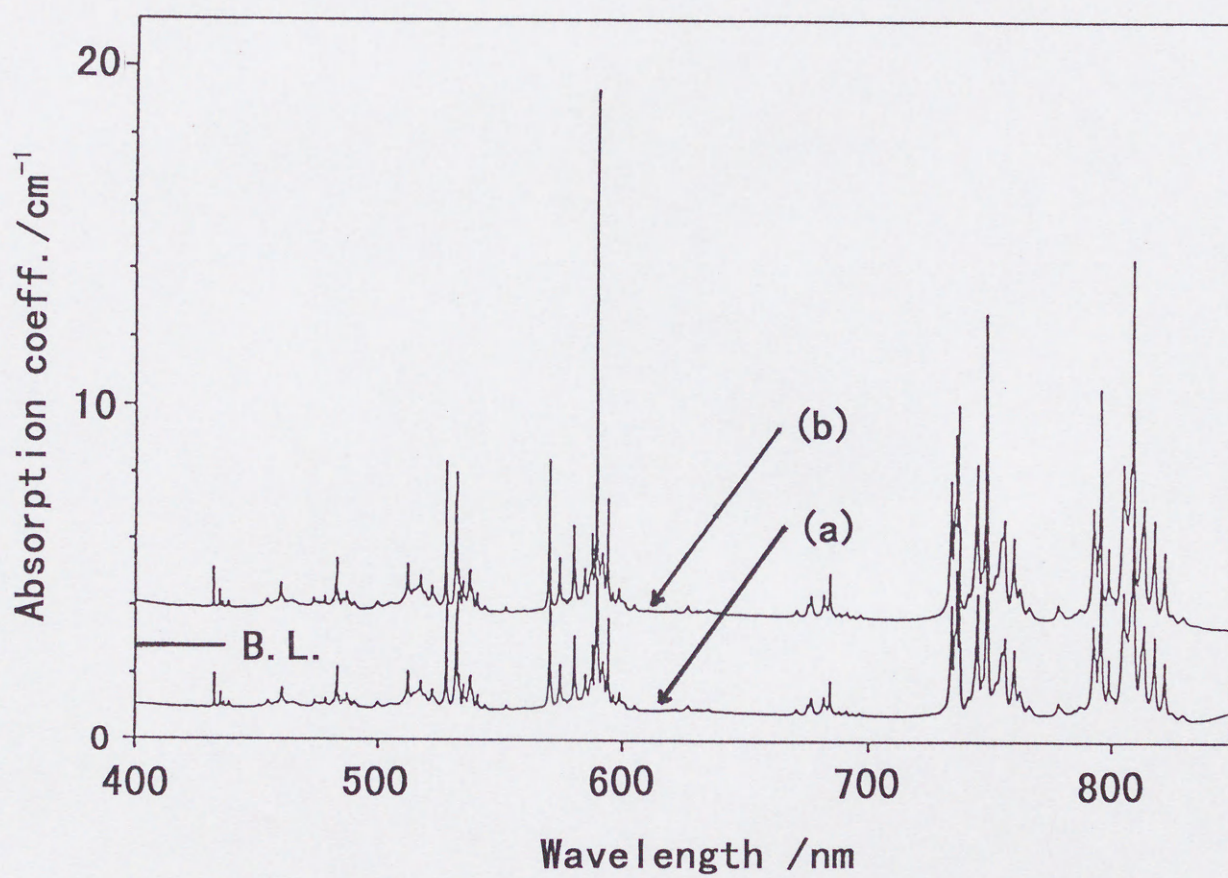


図 5-14 Nd(1%):YAG 多結晶及び単結晶の光吸収スペクトル
 (a): 単結晶、 (b): 多結晶(1000ppmSiO₂)
 B. L. : シリカ無添加多結晶 YAG のベースライン

くなったものの、単結晶に比較してなおバックグラウンドが高くなっている。これは若干の残留気孔による光散乱によるためと考えられる。Greskovich ら⁽⁷⁾は、Nd:Y₂O₃-ThO₂ レーザー用多結晶体は 1ppm 以下の気孔率に押さえる必要があることを報告している。したがって、YAG 焼結体の場合もレーザー発振を目的とした場合、さらに気孔率を減少させる必要がある。

なお、一般に透光性体の光吸収係数(α)は次式で表される⁽⁸⁾。

$$I/I_0 = (1-R)^2 \exp(-\alpha t) \quad (5-2)$$

$$R = (n-1)^2 / (n+1)^2 \quad (5-3)$$

ここで I_0 及び I は試料への入射光及び透過光の強度であり、 t は試料の厚さである。また、 n は試料の屈折率で、 R は試料表面での反射率となる。したがって透過率の測定値より吸収係数 α を求めるには正確な屈折率の値が必要となる。本節では(5-4)式のように吸収係数を規定し、いわゆる”減衰係数(β)”としてその値を求めた。

$$\beta = -t^{-1} \ln(I/I_0) \quad (5-4)$$

したがって、この値には試料両表面による反射(フレネルロス)も含まれている。

5-3-4 透光性 YAG セラミックスの熱的性質

レーザーホスト材料や発光管用材料としての応用を考慮した場合、熱伝導性が良好でないと蓄熱し材料の破壊にいたる。従って熱伝導性は本材料においてきわめて重要な因子である。熱伝導率(K)は次式で表される⁽⁹⁾。

$$K = C_p \cdot \rho \cdot T.D. \quad (5-5)$$

ここで、 C_p は試料の比熱、 ρ は密度及び T.D. は熱拡散率である。透光性材料であることを前提とすると比熱及び密度は大きく変化しないことから熱拡散率が重要な因子となる。

熱伝導は気孔率とともに不純物の濃度に敏感である。図 5-15 に気孔率(P%)と熱拡散率の関係を示した。熱拡散率は、次式で近似されるように気孔率の増加と共に直線的に減少する。

$$T.D. = -5.72 \times 10^{-2}P + 4.1133 \quad (5-6)$$

これより約 100ppm の気孔率を持つ YAG 焼結体では、約 150ppm の熱拡散率の減少がある事が分かる。

さらに Nd を添加した焼結体について熱拡散率を測定した。結果を図 5-16 に示す。Nd 濃度の増加とともに大幅に熱拡散率が減少することを示している。単結晶試料

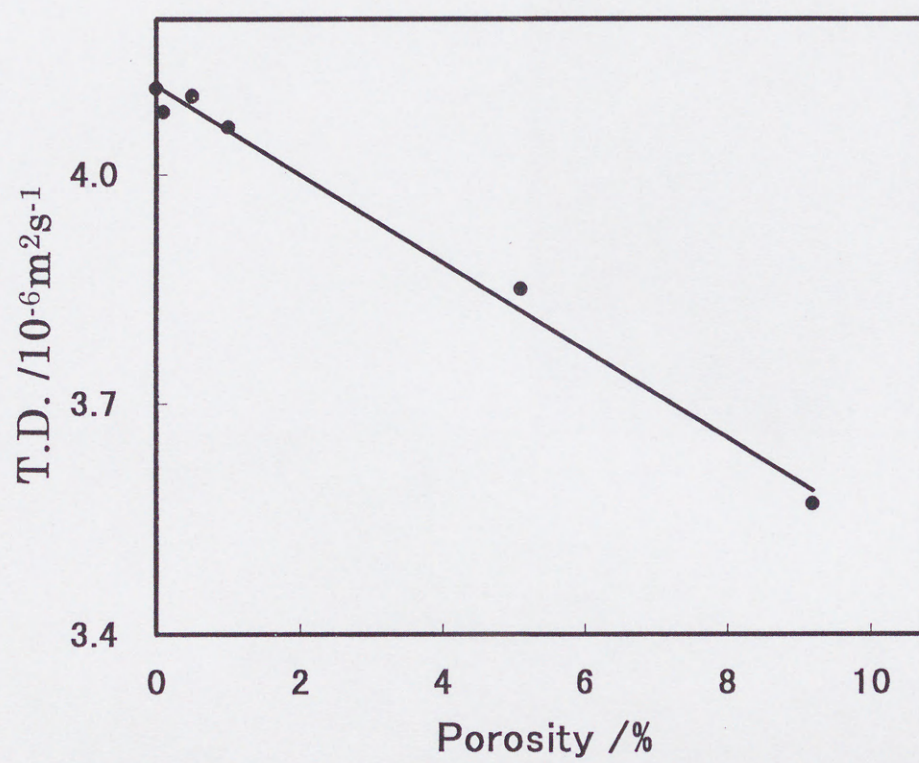


図 5-15 YAG 焼結体の熱拡散率と気孔率との関係

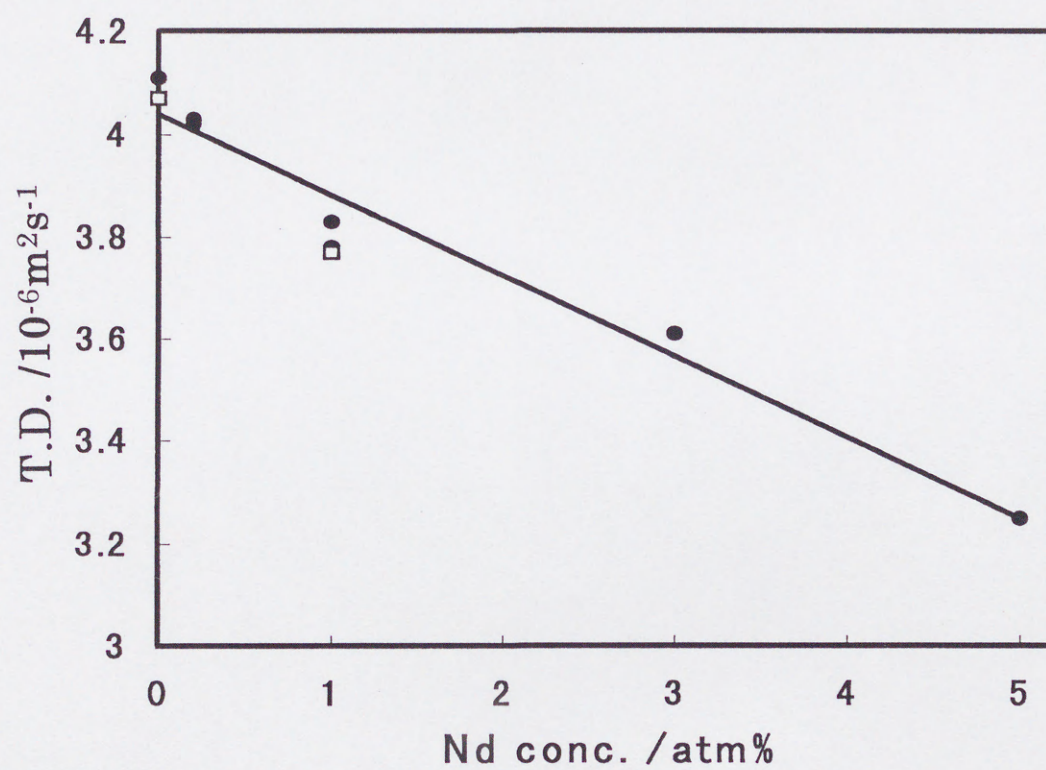


図 5-16 熱拡散率の Nd 添加量依存性
□: 単結晶、 ●: 焼結体

の結果も同時に図示したが、その値は焼結体とほぼ同等の大きさであった。この不純物による熱拡散率の減少は、phonon の不純物による散乱に起因していると考えられる。

図 5-17 は室温から 1000°C までの線膨張係数を石英ガラスを基準として測定した結果である。同図には単結晶の値も示したが良く一致している。この値はサファイア ($a:7.9 \times 10^{-6}$, $c:9.0 \times 10^{-6}$)⁽¹⁰⁾ 及びアルミナ焼結体 (8.0×10^{-6})⁽¹¹⁾ のそれとほぼ同等である。このことは多結晶 YAG のアルミナ焼結体との接合の容易性やアルミナウィスカーによる強化⁽¹²⁾ の可能性を示唆しており、YAG 焼結体の応用範囲を広める因子の 1 つと考えられる。

5-4 結言

YAG 焼結体の作製に対する成形方法の影響について検討するとともに、得られた焼結体の機械的、光学的及び熱的性質を測定した。

成形方法は焼結体の物性に大きな影響を及ぼす。均一な成形体の作製には鋳込成形法が適当であり、この方法によって作製された YAG 焼結体の強度は 707MPa と高く、そのワイブル係数は 8.03 と十分信頼性のおけるものであった。また、この焼結体の光学的及び熱的性質は単結晶と比較して遜色無いものであった。

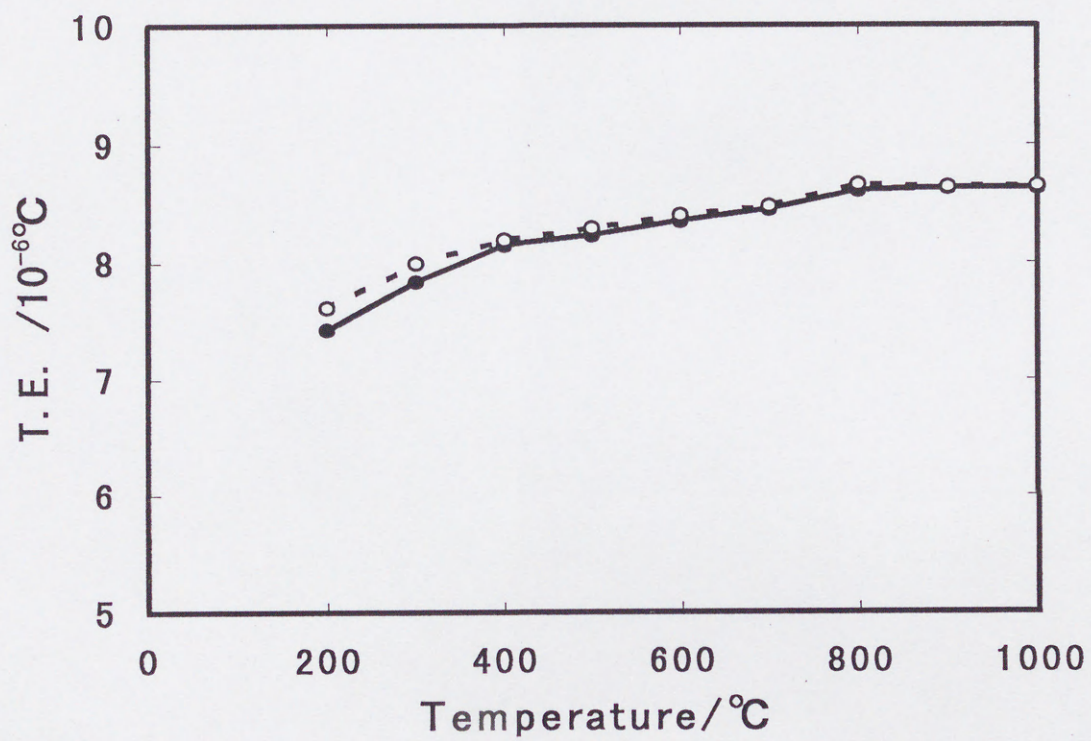


図 5-17 単結晶及び多結晶 YAG の熱膨張係数
●: 多結晶、 ○: 単結晶

参考文献

- (1) 鈴木弘茂, "高温セラミック材料", 日刊工業新聞社(1985) pp. 1-19
- (2) A. R. Cooper and J. R. , L. E. Eaton, J. Am. Ceram. Soc. , 45, 97 (1962)
- (3) 阿部修実, 神崎修三, 田端英世, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 32 (1989)
- (4) N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc. , 59, 49-51 (1976)
- (5) W. L. Bond, J. Appl. Phys. , 36, 1674 (1965)
- (6) H. Haneda, Y. Miyazawa and S. Shirasaki, J. Crystal Growth, 68, 581 (1984)
- (7) C. Greskovich, C. R. O'Clair and M. J. Curran, J. Am. Ceram. Soc. , 55, 324 (1972)
- (8) 宮内克己, 戸田暁三, "オプトセラミックス", 技報堂出版, pp. 48-73 (1984)
- (9) 木村脩七, "ファインセラミックスハンドブック" 朝倉書店 (1984) pp. 306-310
- (10) Salem. J. A. , Z. Li and R. C. Bradt, Proc. Symposium on Advances in Composite Material and Structures, ASME, September 1986, Anaheim, CA.
- (11) Engler C. J. , Zehms E. H. , J. Am. Ceram. Soc. , 42, 20 (1959)
- (12) K. Keller, T. Mah and T. A. Parthasarathy, Ceram. Eng. Sci. Proc. 11 [7-8] 1122 (1990)

第 6 章 結 論

比較的新規な材料である透光性 YAG セラミックスの作製について検討した。

本研究では、微構造制御により透光性 YAG セラミックスの高機能化をはかるために、

- ・ 単一相 YAG 酸化物微粉末の出発原料である YAG 前駆体沈殿の作製条件
- ・ YAG 単独での焼結挙動
- ・ 焼結助剤としてのシリカの挙動
- ・ 高強度透光性 YAG セラミックスの作製

の 4 項目について検討し以下の結論を得た。

(1) 易焼結性単一相 YAG 微粉末の出発原料となる尿素法による前駆体沈殿の作製条件について検討し、その最適条件を示した。

尿素法により YAG 前駆体沈殿を作製する場合、硫酸イオンの共存する条件ではアルミニウムイオンとイットリウムイオンとは段階的に個別に沈殿を形成する。沈殿過程は沈殿形成初期にアルミニウムの球状粒子が生成し、その後、このアルミニウム沈殿を被覆するようにイットリウム沈殿が形成される。アルミニウム沈殿の形骸は条件によらずほぼ一定で、粒子径は尿素濃度の増加とともに

に単調に小さくなる。これに対して、イットリウム沈殿の形態は尿素濃度及び硫酸イオン濃度により(i)不定形、(ii)柱状及び(iii)緻密質被覆と3通りに変化した。この形態変化はイットリウム沈殿を形成する炭酸塩及び硫酸塩の量比によるものであり、硫酸塩の増加及び炭酸塩の減少に伴い順次(iii)から(ii)、(ii)から(i)へと変化した。

前駆体沈殿の熱分解に伴う YAG の生成は硫酸塩により阻害される。

分散性の良好な単一相 YAG 微粉末は緻密質被覆状の前駆体沈殿を 1200°C で煅焼することにより得られた。

(2) 尿素法により得られた YAG 原料粉末の焼結性について検討した。

YAG の焼結性はカチオン比に大きく影響されるが、真空中では大気中に比較してその影響が小さいことがわかった。これは真空中においてはイットリウムイオン及びアルミニウムイオンの両カチオンの固溶が生じるためであることを明らかにした。焼結雰囲気によるカチオンの固溶限界の変化は、酸素分圧により YAG の欠陥構造が変化することによると推察した。

真空雰囲気焼結において得られた透光性 YAG 焼結体の大気中焼鈍により生じる失透現象は、正規組成からのズレによる固溶したカチオンの析出によることがわかった。。

(3) YAG の焼結助剤として用いられるシリカの添加効果について検討した。

シリカは液相を生成することにより YAG の緻密化を促進するとともに、アルミナ過剰組成において、 1760°C の共晶点の影響により生じる異常粒子成長を抑制することが解った。

YAG へのシリカの固容量は室温では多くとも 200ppm 以下であり、温度の上昇と共に増加し 1800°C では 1500ppm となる。焼結体中でのシリカの存在状態は YAG のカチオン比に依存し、 Y_2O_3 過剰組成では YAP とともに三重点にて異相を形成し、 Al_2O_3 過剰組成では粒界層を形成する事を明らかにした。

(4) 透光性 YAG セラミックスの作製に対する成形方法の影響について検討するとともに、得られた焼結体の機械的、光学的及び熱的性質を測定した。。

成形方法は焼結体の物性に大きな影響を及ぼし、透光性セラミックスの作製を目的とした均一な成形体の作製には鋳込成形法が適当である事を示した。この方法により作製された透光性 YAG セラミックスの強度は 707MPa と高く、そのワイブル係数は 8.03 と十分信頼性のおけるものであった。

また、この焼結体の光学的及び熱的性質は単結晶と比較して遜色無いものであった。

Appendix 高強度透光性 YAG セラミックスの 産業上の利用

透光性セラミックスの利用分野としては、従来よりサファイア代替材料としての高強度、高硬度、高耐食性窓材等が考えられていた。これらに加えて YAG セラミックスではその光学的特性から高出力レーザー素子としての期待も大きい⁽¹⁾。

HID ランプ

現在特に高強度の透光性材料を求めている分野としてランプの分野が上げられる。高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプなどの高圧金属蒸気中での放電により発光する HID(High Intensity Discharge, 高輝度放電)ランプはその効率の良さと演色性の良さから近年急激にその利用範囲が拡大されるとともに、更なる高効率化と高演色化が進められている。

HID ランプの開発及び技術動向は、光源の基本性能である高効率化と高演色化、用途開発の面からは高効率、高演色はもちろんのこと、低ワット化、コンパクト化と水銀灯安定器による電子(インバータ)点灯化等があり、従来から多くの研究がなされてきた⁽²⁾が、ランプ寿命働程特性、たとえば光束維持率、光色の変化など、あるいは点灯姿勢による特性の変化、さらに調光点灯が難しい

など改良すべき課題も多い⁽²⁾。個々の課題に対して発光源としての金属ハロゲン化物⁽⁸⁾およびその組み合わせ(たとえば SnI_2 系⁽³⁾、 ScI_3 - NaI 系、 DyI_3 - NaI 系⁽⁴⁾、 TlI - NaI - InI_3 (ThI_4)系⁽⁵⁾など)、発光管形状⁽⁷⁾、ガス及び水銀添加量⁽⁹⁾、不純物ガスの除去方法⁽⁶⁾等の因子がトータルに検討されている。ここでは特に発光管材料について以下に述べる。

HID 用発光管

HID ランプには通常石英ガラス発光管が用いられている。理由は、

- 1.加工しやすい
- 2.封着技術が確立されている
- 3.光線透過率が高い
- 4.化学的に安定である
- 5.耐熱性に優れている

が上げられる⁽¹⁰⁾。 Na ランプに用いられている透光性アルミナセラミックスがこれまで用いられなかった理由は、封止端部に用いるセラミックスセメントと発光源の金属ハロゲン化物が反応を起こすためであるが、封止端部に耐ハロゲン性を有するサーメットキャップ($\text{W-Al}_2\text{O}_3$)あるいはタングステン厚膜を用いて HID ランプ化する試みも一部で為されている⁽¹¹⁾。また、最近、封止端部を発光管の高温部から遠ざけて反応を押さえた構造とするこ

とによりセラミックメタルハライドランプが実用化された⁽¹⁰⁾。

一般に、発光管は始動用希ガスや種々の色で発光する金属成分を数十 Torr の内圧で封入しており、点灯時には管壁温度が 900°C にも達するとともに、温度上昇に伴って内圧も高くなる。また、さらに高輝度を得るために点灯状態における管壁温度を 1200°C にまで高めることが検討されつつある⁽¹²⁾。このため、石英ガラスでは封入されている(アルカリ)金属と石英ガラスとが反応して石英ガラスが腐食され、この腐食の進行によりガラスにクラックが発生しランプの寿命が尽きることが指摘されている⁽¹³⁾。ランプの延命を図るため、高温高圧下においても機械的強度の要求を満足する耐熱性を具備した高級な石英ガラスを用いる⁽¹⁴⁾とともに、腐食が発光管の外表面に進展するまでの期間が長くなるよう発光管の肉圧を厚くするなどの工夫がなされている⁽¹³⁾。

一方、従来の透光性アルミナで作製された発光管では石英ガラスの発光管に見られるような腐食はアルミナ結晶粒子に対しては見られない。しかしながら、以下に説明する理由から石英ガラス同様厚肉化を余儀なくされている。

セラミックスの機械的強度は、それを構成している結晶粒子の大きさに依存し、結晶粒子が大きくなるほど機械的強度が低下することは良く知られている⁽¹⁵⁾。アルミナは光学異方性の材料である。従って透光性アルミナセ

ラミックスでは粒界による光散乱を減少させるため MgO , La_2O_3 , Y_2O_3 等の焼結助剤を微量添加して焼結時の異常粒成長を抑制しつつ結晶粒子を数十 μm まで均一に粗大化させて粒界の数を減少させる⁽¹⁶⁾とともに、粒界に光学的に等方なスピネル相を形成させて、500nmの波長の光に対して60%程度の直線透過率を確保している。この粒界に形成したスピネルなどの粒界層は、常温環境下では高強度を発揮するものの、高温環境下においては容易に軟化し、それによって機械的強度が低下する⁽¹⁴⁾。従ってランプの点灯に伴う圧力上昇に耐え得る機械的強度を確保するため、肉圧を厚くしている。さらに結晶粒界は、ランプ点灯時に金属ハロゲン化物から蒸発遊離する金属イオンとの反応性が高い。この反応により粒界相に沿って腐食が進展し、この腐食が外壁まで進行した時点でランプ寿命が尽きることになる。従って、前述の石英ガラスと同様に、腐食の進展に要する工程を長くする点からも発光管の肉圧を厚くすることが行われている。

以上のような理由から、従来の発光管ではその肉圧を厚く設定しなければならなかった。半透明な透光性アルミナでは、肉厚の増加に伴い光散乱の影響が顕著となり、効率が低下する。また、発光管自体の熱容量も増加し、アーク放電の熱による発光管の温度上昇に時間を要する⁽¹⁷⁾。これは、ランプが所定温度に達し放電用金属成分が飽和蒸気圧に達して定常状態となるまでの時間、いわゆる始動時間の増大につながっていた。

最近では OHP 用や液晶プロジェクター用としての HID ランプが強く求められている⁽¹⁰⁾。これらの用途では効率、演色性とともスクリーン上に正確に光を集めるために点光源であることが必要となっている。

本研究は、上記問題点を解決するためになされ、可視光に対する高い直線透過率と、反応性に富む金属ガスに 1200℃といった高温かつ高圧下で晒される劣悪な使用環境に耐え得る機械的強度と耐食性、耐熱性とを具備した薄肉の発光管を提供することを目的とする。

図 A-1 及び図 A-2 に本研究の成果に基づき試作された YAG 発光管及び HIDYAG ランプを示す。

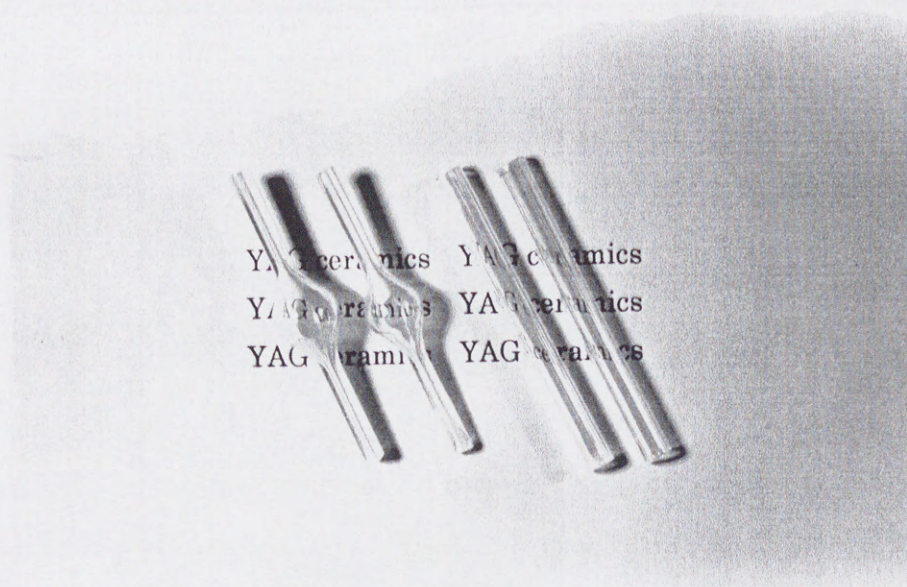


図 A-1 YAG 発光管



図 A-2 YAGHID ランプ

参考文献

- (1) 羽田肇他, エレクトロニク・セラミックス, 1, pp. 17
- (2) “次世代光源システム研究調査委員会報告書”, 照明学会偏, pp. 32-41 (1990)
- (3) Caruso, N. J., J. Illum. Engng. Soc., 13-1, 206 (1984)
- (4) Liu C. S., J. Illum. Engng. Soc., 8-3, 147 (1979)
- (5) Krsko Z. K., J. Illum. Engng. Soc., 11-3, 1162 (1982)
- (6) Mochimaru S., Toshiba Review, 14-1, 264 (1985)
- (7) Davenport J. M., IES Tech. Conf., (1980)
- (8) “次世代光源システム研究調査委員会報告書”, 照明学会偏, (1972)
- (9) Ishigami T., J. Illum. Engng. Soc., 11-3, 140 (1982)
- (10) 和田成伍他, Nikkei Mechanical, 11, 76 (1996)
- (11) Bahlla R. S., J. Illum. Engng. Soc., 8-4, 202 (1979)
- (12) 古久保晴夫, 照明学会全国大会予稿集, pp35 (1988)
- (13) Wyner E. F., J. Illum. Engng. Soc., 11-4, 223 (1982)
- (14) “次世代光源システム研究調査委員会報告書”, 照明学会偏, pp. 174-178 (1990)
- (15) R. L. Coble, US Patent, 3026210 (1962)
- (16) 五十嵐昇, エレクトロニク・セラミックス, 1, 63 (1986)
- (17) 中西宣一郎, 照明学会誌, 73-9 (1989)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、暖かい御指導と御鞭撻を賜った東北大学工学部地球工学科 工学博士 中塚勝人教授に深く感謝の意を表し心から御礼申し上げます。

本研究論文執筆に関し、貴重な御指導および御助言をいただいた東北大学工学部地球工学科 工学博士 松岡功教授、素材工学研究所 工学博士 島田昌彦教授、ならびに地球工学科 工学博士 土屋範芳助教授に感謝の意を表し厚く御礼申し上げます。

本研究の全般にわたり実験、討論などの多大な御助言、御助力をいただいた科学技術庁無機材質研究所第1グループ 工学博士 羽田肇主任研究官、並びに東京工業大学理学部地球惑星科学科 工学博士 坂口勲助手に心から感謝致します。

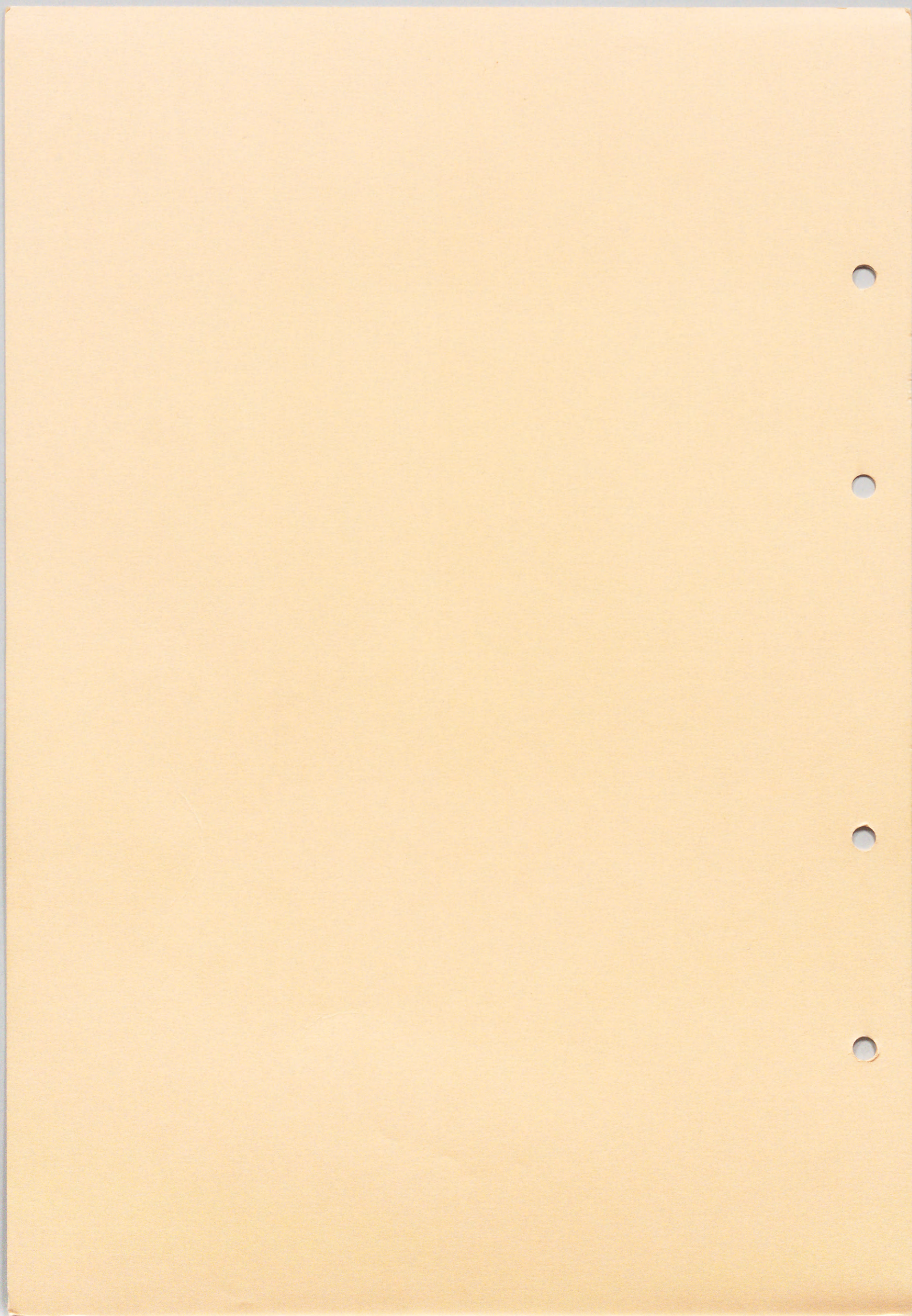
高知大学理学部附属水熱化学実験所 工学博士 山崎仲道教授、神島化学工業株式会社の島田耕作専務取締役および黒木俊宏工業薬品技術部部長にはこの様な研究の機会を与えていただいたことに深く感謝致します。

本研究の全般にわたり実験、データ処理、討論などの多大な御助力をいただいた神島化学工業株式会社工業薬品技術部材料開発課八木秀喜氏に厚くお礼申し上げます。また、同課諸兄には試料の提供などの御援助をいただいた。元素分析に関しては山口大学理学部化学科分析化学教室

理学博士 佐々木義明教授に御指導いただいた。さらに、格子定数や細孔径分布の測定は香川県工業技術センター窯業 工学博士 近藤祥人主席研究員に機器をお借りするとともに御指導いただいた。光学測定に関しては科学技術庁無機材質研究所第10グループ関田正寛主任研究官に御指導いただいた。これらの方々に心から感謝いたします。

最後に長期にわたりなおざりにしてきた家族に勝手ながらここに感謝したいと思います。

筆者

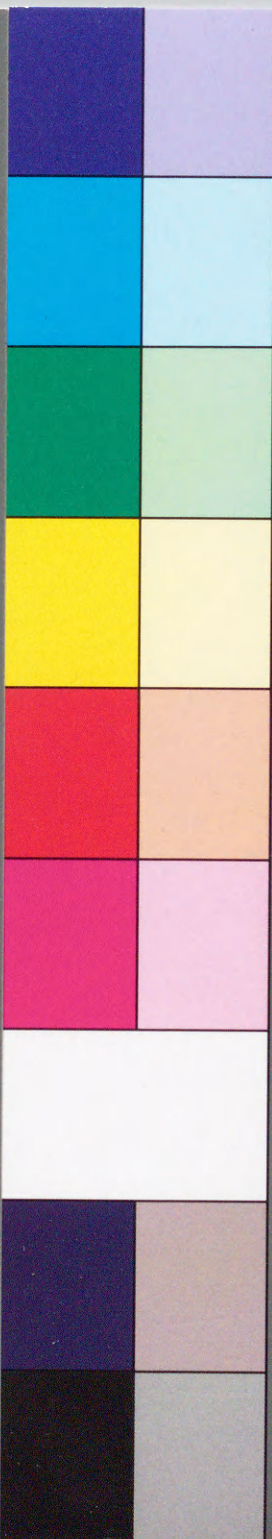


Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

